

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



РСТ



(43) Дата международной публикации:  
23 октября 2003 (23.10.2003)

(10) Номер международной публикации:  
WO 03/086971 A1

(51) Международная патентная классификация<sup>7</sup>:  
C01B 31/06, 21/064, B24D 3/00, B01J 3/06

(21) Номер международной заявки: PCT/EA03/00002

(22) Дата международной подачи:  
17 апреля 2003 (17.04.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
200200576 18 апреля 2002 (18.04.2002) EA

(71) Заявитель и

(72) Изобретатель: СТАРЧЕНКО Игорь Михайлович  
[BY/BY]; 220104 Минск, ул. Олшевского, д. 95, кв.  
8 (BY) [STARCHENKO, Igor Michailovich, Minsk  
(BY)].

(74) Агент: ВИНОВАДОВ Сергей Геннадьевич; 220029  
Минск, а/я 114 (BY) [VINOGRADOV, Sergey  
Gennadievich, Minsk (BY)].

(81) Указанные государства (национально): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,

KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO па-  
тент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

Касающаяся права испрашивать приоритет  
предшествующей заявки (правило 4.17 (iii)) для  
всех указанных государств  
Об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))  
только для US.

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-  
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,  
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-  
летеня РСТ.

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESISING SUPERHARD MATERIALS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ВЕДЕНИЯ БУРОВЗРЫВНЫХ РАБОТ В ОБВОДНЁННЫХ МАССИВАХ

(57) Abstract: The invention relates to the production of superhard materials including the synthesis of diamonds and cubic boron nitride, polycrystalline and composite materials based thereon, to the production of powders and tools containing such materials and used, in particular for manufacturing abrasive and cutting tools. The aim of said invention is to develop a method for producing superhard materials which makes it possible to ensure the high output of said materials at low temperatures and a relatively low pressure without using catalysts. The inventive method is characterised in that the ultradispersed powder of a material having a cubic structure is used in the form of crystal-forming additives. In one of variants, a diamond ultradispersed powder is used as an ultradispersed powder of a material having a cubic structure. The inventive synthesis of superhard materials (diamond and/or c-BN) is carried out at extremely low temperatures (800-1000 °C low than for catalytic synthesis) and at relatively low pressures. The output of the superhard materials is increased to 96-100 %, said materials being devoid of impurities, thereby making it possible to produce the tools having required structure and characteristics. Said invention significantly reduces energy and costly materials consumption.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ	ВНЕЗАПНЫЕ
1. Приготовленные осадки: - осадки ВД (углерод, алмаз) - осадки ВД (углерод, алмаз) - осадки ВД (углерод, алмаз)	1. Приготовленные осадки: - осадки ВД (углерод, алмаз) - осадки ВД (углерод, алмаз) - осадки ВД (углерод, алмаз)
2. Катализаторы: - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	2. Катализаторы: - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
3. Приготовленные шпатель: - ГИЕ - алмаз	3. Приготовленные шпатель: - ГИЕ - алмаз
4. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	4. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
5. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	5. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
6. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	6. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
7. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	7. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
8. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	8. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
9. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	9. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
10. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	10. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
11. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	11. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
12. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	12. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
13. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	13. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
14. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	14. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
15. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	15. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)
16. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)	16. Катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз) - катализаторы ВД (углерод, алмаз)

[Продолжение на след. странице]



---

(57) Реферат:

Изобретение относится к технике получения сверхтвердых материалов (СТМ), в том числе, к синтезу алмазов, кубического нитрида бора, поликристаллических и композиционных материалов на их основе, производству порошков и инструментов, содержащих такие материалы, и применяющихся, в частности, для изготовления абразивного и режущего инструмента.

Задачей настоящего изобретения является разработка такого способа получения сверхтвердых материалов, который бы обеспечивал высокий выход СТМ при пониженных температурах и сравнительно невысоком давлении без использования катализаторов.

Способ характеризуется тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.

В одном из вариантов осуществления в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.

Синтез СТМ (алмаза и/или c-BN) согласно изобретению проводится при чрезвычайно низких температурах (на 800-1 000 °C ниже, чем при каталитическом синтезе) и относительно низких давлениях. При этом выход СТМ увеличивается до 96-100 % при отсутствии посторонних примесей, что позволяет сразу получать инструменты требуемой структуры и характеристики. Существенно экономится энергия и дорогостоящие материалы.

**Область техники**

Изобретение относится к технике получения сверхтвердых материалов (СТМ), а именно, к синтезу алмазов, кубического нитрида бора, поликристаллических и композиционных материалов на их основе, производству порошков и инструментов, содержащих такие материалы, и применяющихся, в частности, для изготовления абразивного и режущего инструмента.

**Предшествующий уровень техники**

В настоящее время к сверхтвердым материалам относят алмаз, кубический нитрид бора, фуллерены, а также их порошки, поликристаллические и композиционные материалы на их основе.

В промышленности применяются различные методы получения искусственных алмазов из графита в условиях высоких давлений и температуры. Известны также и аналогичные методы получения кубического нитрида бора из гексагонального нитрида бора.

Известны способы получения искусственных алмазов путем воздействия высокого давления и температуры на шихту, содержащую графит, как основной компонент, в смеси с катализатором, в течение заданного времени (см. Верещагин Л.Ф.- Избранные труды. Синтетические алмазы и гидроэкструзия. - М.: "Наука". 1982. - С. 43-47, С. 78-86). Для повышения степени превращения графита в алмаз в катализатор вводят легирующие добавки, увеличивают давление и время синтеза. Однако введение легирующих добавок усложняет технологический процесс. Поэтому, как правило, для создания экономичных процессов используют один вид катализатора. Изменение времени синтеза в широком диапазоне ограничивается термостойкостью материала теплоизоляционного контейнера и стойкостью аппаратов высокого давления из твердого сплава. Длительное время синтеза также увеличивает энергозатраты и, соответственно стоимость СТМ. Повышение давления с целью увеличения степени перехода графита в алмаз для камеры одного объема приводит к уменьшению числа ее циклов работы, что экономически не выгодно. Использование же камер высокого давления 7-10 ГПа другой конструкции при одном и том же прессовом оборудовании сопряжено с уменьшением объема камеры, что приводит к повышенному расходу твердого сплава, используемого для изготовления камер высокого давления.

Аналогичные проблемы возникают и при синтезе других сверхтвердых материалов, например, кубического нитрида бора, который во многих случаях представляет больший интерес из-за его большей, чем у алмаза термостойкости при близкой к алмазу твердости и технологической совместимости с железом и его сплавами.

Известен способ получения искусственных алмазов, включающий импульсное воздействие на образец графита и металла давлением и нагревом путем пропускания импульса электрического тока по образцу, содержащему металл из группы: медь, алюминий, никель, железо с включением мелкодисперсных частиц графита, средний размер которых 5-150 мкм, при следующем соотношении компонентов об. %: графит - 5-55, металл указанной группы - 45-95 (см. патент РФ №1820890, МПК С 01 В 31/06. опубликован 07.06.93).

Известный способ позволяет упростить технологию получения алмазов, однако, для известного способа характерен невысокий выход алмазов. необходимость использования катализаторов и, следовательно, дополнительных технологических процессов их изготовления и химического удаления после синтеза. Синтезируемые частицы имеют широкий разброс значений по размерам. Кроме того, этот способ также остается чрезвычайно энергоемким.

Известен способ получения алмазов, включающий воздействие на углеродсодержащий материал высоким давлением при нагреве в области стабильности алмаза. В качестве углеродсодержащего материала используют альфа-карбин в аморфной форме. Альфа-карбин может содержать углерод в количестве 99,0-99,9 масс. %, а нагрев ведут до температуры 1400 - 1700°C (см. авторское свидетельство СССР №1533221. МПКС01 В 31/06. опубликовано 23.02.93).

Известный способ позволяет ускорить процесс и несколько повысить выход алмазов, однако процент выхода все же оказывается недостаточно высоким. Этот способ также остается энергоемким.

Известен способ получения поликристаллического алмаза, включающий нагревание углеродсодержащего материала, отделенного от катализатора разделяющим слоем, под давлением с последующей выдержкой при температуре и давлении синтеза. Нагревание материала осуществляют со скоростью 1500-2000 град/с при изменении давления со скоростью 3-4 ГПа. выдержку проводят 0,5-5,0 с. при этом в качестве "разделяющего слоя" используют материал твердостью 0,45-5,0 ГН/м и дисперсностью 1-10 мкм. Выдержку при синтезе ведут при 1800 -- 2100К и давлении 7-8 ГПа (см. авторское свидетельство СССР №1340030. МПК С 01 В 31/06. опубликовано 15.06.96).

Известный способ требует применения довольно высоких температур и давлений и не обеспечивает получение алмазов большого размера. В этом способе также используются катализаторы синтеза и размеры синтезированных частиц имеют широкий разброс значений.

Известен способ получения алмаза, включающий сжатие углеродсодержащего материала до достаточной величины и его нагрев с последующей выдержкой при температуре и давлении синтеза. В качестве углеродсодержащего материала используют фуллерен



различного молекулярного веса (от  $C_{37}$  до  $C_{84}$ ). В глубине образца может создаваться градиент давления выше 1 ГПа/мм. Величина основного давления достигает 15-25 ГПа. Давление может быть снижено нагревом до температуры ниже  $1000^{\circ}\text{C}$  (см. международная заявка WO №93/02012. МПК С 01 В 31/00. опубликована 04.02.93),

Известный способ позволяет получать алмазы высокого качества, в частности поликристаллические, однако его осуществление требует применения чрезмерно высоких давлений и/или создание градиента давлений, что существенно усложняет применяемое оборудование.

Известен способ получения алмазов из исходного порошкообразного материала, содержащего углерод как основной компонент, и включающий воздействие на указанный материал давления в пределах 2-50 ГПа при приложении к материалу градиента давления и одновременное нагревание облучением части материала, к которому приложено максимальное давление, лазерным излучением. В качестве основной компоненты порошкообразного материала взят фуллерен  $C_{60}$  или углеродные микротрубки (патент США № 5360477. МПК С 30 В 29/00, опубликован 01.11.1994).

Известный способ позволяет поддерживать постоянную температуру образца достаточно долгое время, однако при этом значительно усложняется применяемое оборудование. Лазерное нагревание также требует значительных энергозатрат.

Еще один известный способ, достаточно близкий к предлагаемому по существенным признакам, включает воздействие на порошок фуллерена, размещенный между двумя слоями графита общей массой около 10% от массы фуллерена. давлением в 6.7 ГПа и нагревом до температуры  $1200-1850^{\circ}\text{C}$  с катализаторами: никель, кобальт и сплав кобальта (Bocquillon G.. Boalicevie C.. Fabre C.. Rassat A.-  $C_{60}$  Fullerene as Carbon Source for Diamond Synthesis,- Journ.Phys.Chem,- 1993. v.97. p.12924-12927).

Известный способ позволяет поднять выход алмазов до величины порядка 90%, однако при этом приходится воздействовать достаточно высоким давлением (6,7 ГПа), что ведет к усложнению применяемого оборудования. Кроме того, прилагаемые температуры являются достаточно высокими и обуславливают большие энергозатраты и высокую стоимость получаемых алмазов.

Известен наиболее близкий способ синтеза алмазов, в котором в качестве кристаллообразующей или каталитической добавки используют порошок фуллерена, распределенный в графите. В этом способе синтез происходит при сравнительно малых давлениях (4,5-5,5 ГПа). Способ также характеризуется достаточно высоким выходом алмаза.

Известен способ спекания кубического нитрида бора из шихты по А.С. СССР № 4460599 Нуждина С.Г. и другие. Согласно этому способу шихта для изготовления сверхтвердого

композиционного материала содержит смесь ультрадисперсного порошка нитрида бора, порошка кубического нитрида бора с размером зерна 3 - 100 мкм и вюрцитоподобного нитрида бора при следующем их соотношении, мас. %: ультрадисперсионный порошок нитрида бора 10 - 20, вюрцитоподобный нитрид бора 3 - 4, кубический нитрид бора с размером зерна 3 - 100 мкм остальное. Указанная шихта с каталитическими добавками и связующим спекается при высокой температуре и давлении.

Этот метод фактически обеспечивает только спекание частиц с помощью связующего, а не синтез сверхтвердого материала. Кроме того, температура спекания также остается высокой.

Для изготовления качественных твердосплавных инструментов обычно используют различные методы спекания порошков СТМ с зернами различного размера и цементирующими и пластифицирующими добавками в качестве связующего. Материалы для твердосплавных инструментов получают объемным сочетанием компонентов, один из которых пластичен (связующее), а другой обладает высокой прочностью, твердостью, стойкостью против абразивного изнашивания и жесткостью (наполнитель). Необходимые инструментальные свойства обеспечиваются высокодисперсной структурой связки. Существует принципиальная необходимость сохранить в синтезируемом материале ультратонкую структуру либо во всей его массе, либо в межзеренной области, выполняющей роль цементирующей и пластифицирующей связки.

Известен способ изготовления алмазного инструмента путем спекания порошков алмаза микронного размера с порошком ультрадисперсных алмазов. При этом образуется высококачественный инструмент с плотностью, до 85% плотности алмаза. В этом способе не используется графит, и спекание порошков происходит на границах зерен. Смотри Японскую патентную заявку JP2030667 авторов KONDO KENICHI и др. на имя NIPPON OIL & FATS CO LTD, опубликованную 1990-02-01.

Этот способ требует большого количества исходного алмазного порошка, а также осуществляется при достаточно высоких температурах.

Для получения порошков сверхтвердых материалов получаемых в результате термобарической обработки спеки дробят, протравливают для удаления остатков катализатора и других компонентов. Потом порошки разделяют по размерам и форме. Все эти операции увеличивают стоимость СТМ порошков:

1. Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев, А.А. Шульженко, Г.П. Богатырева " Синтез алмазов" - Киев Наукова Думка , 1987, стр. 37, 42-46, 133-144.
2. Сверхтвердые материалы - Под общей редакцией академика АН УССР И.Н. Францевича Киев Наукова Думка , 1980, стр. 195 – 210.

## Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения являлась разработка такого способа получения сверхтвердых материалов, который бы обеспечивал высокий выход СТМ при пониженных температурах и сравнительно невысоком давлении без использования катализаторов.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения СТМ, в том числе, искусственных алмазов, включающем воздействие давлением и нагревом на шихту с графитом или/и гексагональным нитридом бора вводится кристаллообразующая добавка, с последующей выдержкой при температуре, достаточной для синтеза.

Неожиданно обнаружилось, что если в шихту, содержащую графит или иную нетвердую кристаллическую фазу двухфазного материала вводить ультрадисперсные частицы материала кубической структуры, температура синтеза может быть существенно снижена, а выход СТМ существенно увеличен.

Проведенные эксперименты показали, что введение ультрадисперсных частиц является необходимым условием увеличения выхода СТМ.

Обнаруженный эффект, по-видимому, обусловлен тем обстоятельством, что нанометровые частицы ведут себя при образовании СТМ как катализатор, выступая, возможно, в роли центров кристаллизации частиц СТМ при пониженных температурах.

Способ синтеза сверхтвердых материалов, согласно заявляемому изобретению включает приготовление шихты, включающей материалы нетвердой кристаллической фазы, введение кристаллообразующих добавок, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше определенных значений в течение определенного интервала времени,

Способ характеризуется тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.

В одном из вариантов осуществления в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.

В другом варианте в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.

Еще один вариант осуществления способа характеризуется тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы.

Способ может характеризоваться также тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .

Способ также характеризуется тем, что размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.

Наиболее предпочтительно дисперсность добавки составляет 4-40 нм

Согласно изобретению способ также характеризуется тем, что термобарическую обработку осуществляют при температурах выше значения в 300°C, но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу

Если в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, то термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в 500°C.

В другом варианте в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700°C.

Далее в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы можно использовать смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес.%, в этом случае термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 750°C.

Длительность термобарической обработки согласно изобретению составляет 20 с – 300 с.

Предпочтительно термобарическую обработку осуществляют течение 40 с. - 80 с.

Способ изготовления сверхтвердых инструментов, согласно изобретению, включает приготовление шихты, включающей материалы нетвердой и/или сверхтвердой кристаллических фаз, введение кристаллообразующих добавок, предварительное формование инструмента, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше критических значений в течение определенного интервала времени.

Данный способ характеризуется тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок.

При этом размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.

Предпочтительно дисперсность добавки составляет 4-40 нм

Далее способ характеризуется тем, что в качестве ультрадисперсного порошка используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.

В одном из вариантов в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.



В другом варианте в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.

Еще в одном варианте в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы

Также в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры можно использовать ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .

Способ изготовления инструментов характеризуется тем, что термобарическую обработку осуществляют при температуре выше значения в 300 С но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу.

Если в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес. %, то термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в 500°С

Если в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес. %, то термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700° С.

Кроме в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700°С.

Далее способы изготовления инструментов характеризуются тем, что термобарическую обработку осуществляют течение 20 с – 300 с.

Предпочтительно термобарическую обработку осуществляют течение 40 с. - 80 с.

Еще один объект изобретения - способ изготовления сверхтвердых порошков заданного размера, включает приготовление шихты, включающей материалы нетвердой кристаллической фазы, введение кристаллообразующих добавок, предварительное формование компакта, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше критических значений в течение определенного интервала времени и последующую обработку компакта для выделения порошка требуемой дисперсности. Данный способ характеризуется тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок, а обработку компакта после термобарической обработки осуществляют путем травления щелочью для материалов, содержащих нитрид бора и/или посредством отжига в среде кислорода для материалов, содержащих графит.

При этом размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.

Предпочтительно дисперсность добавки составляет 4-40 нм

Далее способ характеризуется тем, что в качестве ультрадисперсного порошка используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.

В одном из вариантов в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.

В другом варианте в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.

Еще в одном варианте в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы

Также в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры можно использовать ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .

Способ изготовления порошков характеризуется тем, что термобарическую обработку осуществляют при температуре выше значения в  $300^0$  С но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу.

Если в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес. %, то термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в  $500^0$ С

Если в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес. %, то термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения  $700^0$  С.

Кроме в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения  $700^0$  С.

Далее способы изготовления инструментов характеризуются тем, что термобарическую обработку осуществляют течение 20 с – 300 с.

Предпочтительно термобарическую обработку осуществляют течение 40 с. - 80 с.

### **Примеры конкретного осуществления**

Заявляемый способ получения сверхтвердых материалов осуществляют следующим образом. Приготавливают шихту из графита или/и гексагонального нитрида бора с добавлением смешиванием кристаллообразующих добавок в смесителе. Полученную шихту

брикетируют под давлением и размещают либо в полости теплоэлектроизоляционного контейнера для графита, либо в цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, а затем в полость теплоэлектроизоляционного контейнера для гексагонального нитрида закрывают с обеих сторон крышками, изготовленными прессованием смеси графита и гексагонального нитрида бора. Снаряженный таким образом контейнер помещают в аппарат высокого давления и сжимают его до давления, соответствующего области устойчивого образования алмаза, и затем нагревают за счет пропускания электрического тока через шихту или нагревательный элемент до температуры, соответствующей этому давлению, затем выдерживают при этих температуре и давлении в течение заданного времени. После выдержки отключают электрический ток, снимают давление и извлекают продукт синтеза СТМ.

### Краткое описание фигур чертежей

Полученный эффект наиболее наглядно прослеживается из спектрограмм, приведенных на фиг.1, 2, 3. на которых показаны некоторые результаты по экспериментальному определению зависимости доли перехода гексагонального нитрида бора в кубический нитрид бора. Наглядность ярко выражена для нитрида бора, т.к. рентгеновские линии различных фаз нитрида бора хорошо различаются.

На Фиг.1 представлены рентгеновские дифракционные характеристики, измеренные при облучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )

Состав шихты: 10 масс. % УДА, 90 масс. % ГНБ.  $P=5.0 \text{ ГПа}$ .  $T=570^{\circ} \text{ C}$   $t=100 \text{ с}$

На Фиг.2 представлены рентгенограммы образцов, синтезированных при  $P=6.0 \text{ ГПа}$ ,  $T=570^{\circ} \text{ C}$  при различном времени термобарического воздействия.

Состав исходной шихты: 10 масс. % УДА; 90 масс. % ГНБ.

На Фиг.3 представлены фрагменты рентгенограммы образца, состава исходной шихты: 20 масс. % УДА; 80 масс. % ГНБ, синтезированного при  $P=7,0 \text{ ГПа}$ ,  $T=650^{\circ} \text{ C}$ ,  $t=40 \text{ сек}$ . Рентгенограммы показывают полное  $\alpha$ - $\beta$  превращение в нитриде бора.

На Фиг.4 представлены фотографии сколов образцов, полученных при синтезе кубического нитрида бора в зависимости от времени синтеза.

На Фиг.5 показаны условные схемы сверхтвердых материалов, получаемых при различном содержании в шихте УДА (крайние и среднее значение), сверхтвердой составляющей – наполнителя (алмаз) (крайние и среднее значение) и связующего (графит) и зависимости:

- а) выхода сверхтвердой составляющей (алмаз) от температуры (по вертикали) и
- б) размеров кристаллов СТМ от времени обработки (по горизонтали).

На Фиг.6 представлены сравнительные диаграммы технологических процессов синтеза поликристаллических СТМ по известному и заявляемому способам

На Фиг.7 представлены сравнительные диаграммы технологических процессов получения порошков СТМ по известному и заявляемому способам

### **Варианты осуществления изобретения**

Ниже приведены примеры конкретного осуществления способа получения искусственных СТМ.

Заявляемый способ получения сверхтвердых материалов осуществляют следующим образом.

Приготавливают шихту из исходного материала (графита, гексагонального нитрида бора (ГНБ), или смеси графита с гексагональным нитридом бора) с добавлением ультрадисперсных порошков (например, ультрадисперсного алмаза (УДА), ультрадисперсного порошка кубического нитрида бора (УДПНБ), ультрадисперсных порошков материалов 4 группы, например кремния (УДПК), ультрадисперсных порошков материалов  $A^3B^5$ , например нитрида алюминия (УДПНА) и смешиванием их в смесителе

Полученную шихту брикетируют под давлением и размещают в цилиндрические нагревательные элементы из смеси графита и гексагонального нитрида бора в полости теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон крышками, изготовленными прессованием смеси графита и гексагонального нитрида бора.

Снаряженный таким образом контейнер помещают в аппарат высокого давления и сжимают его до давления, соответствующего области устойчивого образования соответствующего сверхтвердого материала, и затем нагревают за счет пропускания электрического тока через нагревательный элемент или шихту до температуры, соответствующей этому давлению, затем выдерживают при этих температуре и давлении в течение заданного времени.

После выдержки отключают электрический ток, снимают давление и извлекают продукт синтеза –компактный сверхтвердый материал, содержащий ультрадисперсный порошок шихты, сверхтвердую составляющую (алмаз, КНБ, смесь алмаза и КНБ) и связующее (графит, гексагональный нитрид бора или смесь графита с гексагональным нитридом бора).

В результате, в зависимости от практического назначения, получают материалы с различным соотношением между сверхтвердыми составляющими (мелкодисперсной составляющей- УДА, УДПНБ, УДПК, УДПНА и составляющей СТМ с заданными размерами частиц – алмаз, КНБ или их смесь) и связующим –графит, ГНБ или их смесь.



Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют степень перехода нетвердой фазы материала в сверхтвердую фазу. Определяют состав полученного продукта - компактного сверхтвердого материала.

Полученный эффект отчетливо прослеживается из примеров, приведенных ниже.

### 1.1. Материалы на основе алмаза.

Приготавливают шихту из исходного материала графита с добавлением смешиванием ультрадисперсных порошков (например, ультрадисперсного алмаза, ультрадисперсного порошка кубического нитрида бора, ультрадисперсных порошков материалов 4 группы, ультрадисперсных порошков материалов  $A^3B^5$ ) в смесителе.

Затем брикетируют шихту, подвергая ее давлению  $P = 0.5 \text{ GPa}$  и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка.

Снаряженный таким образом контейнер помещают в аппарат высокого давления и сжимают его до давления, соответствующего области устойчивого образования алмаза, и затем нагревают за счет пропускания электрического тока через шихту до температуры, соответствующей этому давлению, затем выдерживают при этих температуре и давлении в течение заданного времени.

После выдержки отключают электрический ток, снимают давление и извлекают продукт синтеза – сверхтвердый материал, содержащий УДА, алмаз и связующее - графит.

В результате, в зависимости от практического назначения, получают материалы с различным соотношением между сверхтвердыми составляющими (мелкодисперсной составляющей-УДА и алмаза с заданными размерами частиц) и связующим - графитом.

#### 1.1.1. Использование ультрадисперсного алмаза (УДА).

Ниже приведены примеры (Таблица 1) конкретного осуществления способа получения искусственных сверхтвердых материалов, содержащих УДА и алмаз. В качестве ультрадисперсного порошка используется ультрадисперсный порошок алмаза.

Таблица 1. Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДА и алмаз.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превра- щения, %
	графит	УДА				алмаз	графит	УДА	
1.Состав исходной шихты									

1	99,5	0,5	6,0	800	40	0,8	98,7	0,5	0,8
2	99,0	1,0	6,0	800	40	7,0	92,0	1,0	7,0
3	95,0	5,0	6,0	800	40	28,5	66,5	5,0	30,0
4	80,0	20,0	6,0	800	40	52,0	28,0	20,0	65,0
5	50,0	50,0	6,0	800	40	32,5	17,5	50	65,0
6	5,0	95,0	6,0	800	40	4,0	1,0	95,0	80,0
7	1,0	99,0	6,0	800	40	0,9	0,1	99,0	85
2.Зависимость от температуры									
8	80,0	20,0	6,0	300	30	0,6	79,4	20,0	0,8
9	80,0	20,0	6,0	300	30	3,2	76,8	20,0	4,0
10	80,0	20,0	6,0	850	30	56,0	24,0	20,0	70,0
11	80,0	20,0	6,0	1600	30	72,0	8,0	20,0	90,0
12	80,0	20,0	6,0	2000	30	2,4	77,6	20,0	3,0
13	80,0	20,0	6,0	2100	30	0,0	80,0	20,0	0,0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
14	80,0	20,0	6,0	800	5	0,6	79,4	20,0	0,7
15	80,0	20,0	6,0	800	10	3,2	76,8	20,0	4,0
16	80,0	20,0	6,0	800	40	60,0	20,0	20,0	75,0
17	80,0	20,0	6,0	800	60	64,0	16,0	20,0	80,0
18	80,0	20,0	6,0	800	300	68,0	12,0	20,0	85,0

## 1.2.Инструменты из сверхтвёрдого материала на основе алмаза

### Пример 19

Приготавливают шихту из графита с добавлением УДА в соотношении 80,0 масс. % графит, 20,0 масс. % УДА..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме графита. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, заполняют формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко удаляемым после термобарической обработки веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 6.5 ГПа, нагревают за счет пропускания через шихту электрического тока до температуры 800°C и выдерживают при

данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода графита в алмаз в материале инструмента, которая составляет в среднем 90,0 % от массы графита. Состав полученного материала для инструмента - 20,0 масс. % УДА, 72,0 масс. % алмаз, 8,0 масс. % графит.

### 1.3.Получение алмазных порошков заданной зернистости.

#### Пример 20

Приготавливают шихту из графита с добавлением УДА в соотношении 90,0 масс. % графит, 10,0 масс. % УДА..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме графита. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид ", сжимают до давления 6.5 ГПа, нагревают за счет пропускания через шихту электрического тока до температуры 800°C и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. Определяют долю перехода графита в алмаз в материале инструмента, которая составила в среднем 95 % от массы графита. Состав полученного материала -10 масс. % УДА, 85,5 масс. % алмаз, 4,5 масс. % графит. Методом прокаливания в среде кислорода удаляют графит. Выход продукта СТМ- 95,5 масс. %.,алмаза- 86,5 масс. %. Размеры частиц алмаза -  $1,3 \pm 0,1$  мкм

#### Пример 21.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 120 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 87,0 масс. % алмаз, 3,0 масс. % графит. Методом прокаливания в среде кислорода удаляют графит. Выход продукта СТМ- 97,0 масс. %.,алмаза- 87,0 масс. %.

Размеры частиц алмаза -  $3,1 \pm 0,1$  мкм

#### Пример 22.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 20 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 75,0 масс. % алмаз, 15,0 масс. % графит. Методом прокаливания в среде кислорода удаляют графит. Выход продукта СТМ- 85,0 масс. %.,алмаза- 75,0 масс. %.

Размеры частиц алмаза -  $0,3 \pm 0,05$  мкм

## 2.Материалы на основе кубического нитрида бора.

Приготавливают шихту из исходного материала гексагонального нитрида бора с добавлением смешиванием ультрадисперсных порошков (например, ультрадисперсного алмаза, ультрадисперсного порошка кубического нитрида бора, ультрадисперсных порошков материалов 4 группы, ультрадисперсных порошков материалов  $A^3B^5$ ) в смесителе. Полученную шихту брикетируют под давлением  $P = 0.5 \text{ GPa}$  и размещают в цилиндрические нагревательные элементы из смеси графита и гексагонального нитрида бора в полости теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон крышками, изготовленными прессованием смеси графита и гексагонального нитрида бора. Снаряженный таким образом контейнер помещают в аппарат высокого давления и сжимают его до давления, соответствующего области устойчивого образования кубического нитрида бора, и затем нагревают за счет пропускания электрического тока через нагревательный элемент до температуры, соответствующей этому давлению, затем выдерживают при этих температуре и давлении в течение заданного времени. После выдержки отключают электрический ток, снимают давление и извлекают продукт синтеза – сверхтвердый материал, содержащий УДА, КНБ и связующее- гексагональный нитрид бора. В результате, в зависимости от практического назначения, получают материалы с различным соотношением между сверхтвердыми составляющими (мелкодисперсной составляющей- УДА и КНБ с заданными размерами частиц) и связующим- гексагональным нитридом бора.

Ниже приведены примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащий УДА и кубический нитрид бора.

### 2.1.1. Использование ультрадисперсного алмаза (УДА).

Таблица 2. Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДА и кубический нитрид бора.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превраще- ния, %
	ГНБ	УДА				КНБ	ГНБ	УДА	
1.Состав исходной шихты									
23	99,5	0,5	6,0	600	40	0,9	98,6	0,5	1,0
24	99,0	1,0	6,0	600	40	9,9	89,1	1,0	10,0
25	95,0	5,0	6,0	600	40	38,0	57,0	5,0	40,0
26	80,0	20,0	6,0	600	40	64,0	16,0	20,0	80,0
27	50,0	50,0	6,0	600	40	40	10	50	80,0
28	5,0	95,0	6,0	600	40	4,9	0,1	95,0	98,0
29	1,0	99,0	6,0	600	40	1,0	0,0	99,0	99,5



2.Зависимость от температуры									
30	80,0	20,0	6,0	200	30	0,8	79,2	20,0	1,0
31	80,0	20,0	6,0	300	30	4,0	76,0	20,0	5,0
32	80,0	20,0	6,0	700	30	64,0	16,0	20,0	80,0
33	80,0	20,0	6,0	1600	30	78,4	1,6	20,0	98,0
34	80,0	20,0	6,0	2000	30	4,0	76,0	20,0	5,0
35	80,0	20,0	6,0	2100	30	0,8	79,2	20,0	1,0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
36	80,0	20,0	6,0	650	5	0,8	79,2	20,0	1,0
37	80,0	20,0	6,0	650	10	4,0	76,0	20,0	5,0
38	80,0	20,0	6,0	650	40	72,0	8,0	20,0	90,0
39	80,0	20,0	6,0	650	60	72,0	8,0	20,0	90,0
40	80,0	20,0	6,0	650	300	76,0	4,0	20,0	95,0

## 2.2.Инструменты из сверхтвёрдого материала на основе кубического нитрида бора

Пример 41.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДА в соотношении 80,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 20,0 масс. % УДА..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме гексагонального нитрида бора. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, запрессовывают формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко удаляемым после термобарической обработки веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа. и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 6.0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 700°C и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода ГНБ в КНБ в материале инструмента, которая составила в среднем 95,0 % от массы гексагонального нитрида бора. Состав

полученного материала для инструмента-20,0 масс. % УДА, 76,0 масс. %КНБ, 4,0 масс. % гексагонального нитрида бора.

### **2.3.Получение порошков кубического нитрида бора заданной зернистости.**

Пример 42.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДА в соотношении 90,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДА..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме гексагонального нитрида бора. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид ", сжимают до давления 6.5 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 650°C и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. Определяют долю перехода гексагонального нитрида бора в КНБ, которая составила в среднем 97 % от массы гексагонального нитрида бора . Состав полученного материала -10 масс. % УДА, 88,0 масс. %КНБ, 2,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 98,0 масс. %,КНБ – 88,0 масс .%. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $1,4 \pm 0,1$  мкм

Пример 43.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 42. но термообработку проводят в течение 120 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 88,0 масс. % кубического нитрида бора, 2,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора.. Выход продукта СТМ- 98,0 масс. %. кубического нитрида бора, - 88,0 масс .%. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $3,3 \pm 0,1$  мкм

Пример 44.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 42. но термообработку проводят в течение 20 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 77,0 масс. % кубического нитрида бора, 13,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 87,0 масс. %, кубического нитрида бора - 77,0 масс .%. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $0,5 \pm 0,05$  мкм

### **3.1.Материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора.**

Приготавливают шихту из исходного материала графита и гексагонального нитрида бора с добавлением смешиванием ультрадисперсных порошков (например, ультрадисперсного алмаза, ультрадисперсного порошка кубического нитрида бора, ультрадисперсных порошков материалов 4 группы, ультрадисперсных порошков материалов  $A^3B^5$ ) в смесителе.

Затем брикетируют шихту, подвергая ее давлению  $P = 0.5 \text{ GPa}$  и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка.

Снаряженный таким образом контейнер помещают в аппарат высокого давления и сжимают его до давления, соответствующего области устойчивого образования алмаза и кубического нитрида бора, и затем нагревают за счет пропускания электрического тока через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита и гексагонального нитрида бора до температуры, соответствующей этому давлению, затем выдерживают при этих температуре и давлении в течение заданного времени.

После выдержки отключают электрический ток, снимают давление и извлекают продукт синтеза – сверхтвердый материал, содержащий УДА, алмаз и кубический нитрид бора и связующее – графит и гексагональный нитрид бора.

В результате, в зависимости от практического назначения, получают материалы с различным соотношением между сверхтвердыми составляющими (мелкодисперсной составляющей – УДА и алмазом и кубическим нитридом бора с заданными размерами частиц) и связующим – смесь графита и гексагонального нитрида бора.

### 3.1.1. Использование ультрадисперсного алмаза (УДА).

Ниже приведены примеры (Таблица 3) конкретного осуществления способа получения искусственных сверхтвердых материалов, содержащий УДА, алмаз и кубический нитрид бора. В качестве ультрадисперсного порошка используется ультрадисперсный порошок алмаза.

Таблица 3. Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДА, алмаз и кубический нитрид бора.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превращения,% графит- алмаз/ГНБ- КНБ
	Графит /ГНБ	УДА				алмаз / КНБ	графит /ГНБ	УДА	
1.Состав исходной шихты									

45	99,0/0,5	0,5	6,5	800	40	0,8/0,0	98,2/0,5	0,5	0,8/0,0
46	99,0/0,5	0,5	6,5	650	40	0,0/0,1	99,0/0,4	0,5	0,0/20,0
47	98,0/1,0	1,0	6,5	800	40	7,0/0,0	92,0/1,0	1,0	7,0/0,0
48	98,0/1,0	1,0	6,5	650	40	0,0/0,8	98,0/0,2	1,0	0,0/80,0
49	90,0/5,0	5,0	6,5	800	40	27,0/0,3	63,0/4,7	5,0	30,0/5,0
50	90,0/5,0	5,0	6,5	650	40	4,5/4,3	85,5/0,7	5,0	5,0/85,0
51	40,0/40,0	20,0	6,5	800	40	28,0/4,0	20,0/36,0	20,0	70,0/10,0
52	40,0/40,0	20,0	6,5	650	40	0,4/36,0	39,6/4,0	20,0	1,0/90,0
53	25,0/25,0	50,0	6,0	800	40	20,0/12,5	5,0/12,5	50	80,0/50,0
54	25,0/25,0	50,0	6,0	650	40	7,5/22,5	17,5/2,5	50	30,0,0/90,0
55	5,0/90,0	5,0	6,5	650	40	0,3/76,5	4,7/13,5	5,0	5,0/85,0
56	5,0/90,0	5,0	6,5	800	40	1,5/18,0	4,5/72,0	5,0	30,0/20,0
57	1,0/98,0	1,0	6,5	650	40	0,0/63,7	0,0/34,3	1,0	0,0/65,0
58	1,0/98,0	1,0	6,5	800	40	0,4/13,7	0,6/84,3	1,0	40,0/15,0
59	0,5/99,0	0,5	6,5	650	40	0,0/4,5	0,0/94,5	0,5	0,0/5,0
60	0,5/99,0	0,5	6,5	800	40	0,3/0,5	0,2/98,5	0,5	0,6/0,5
61	5,0/5,0	90,0	6,0	800	40	3,7/2,0	1,3/3,0	90,0	75,0/40,0
62	5,0/5,0	90,0	6,0	650	40	0,05/3,5	4,8/1,5	90,0	1,0/70,0
63	2,5/2,5	95,0	6,0	800	40	2,0/0,9	0,5/1,6	90,0	80,0/35,0
64	2,5/2,5	95,0	6,0	650	40	0,02/1,0	2,45/1,5	90,0	1,0/40,0
65	0,5/0,5	99,0	6,0	800	40	0,0/0,0	0,5/0,5	90,0	0,1/0,1
66	0,5/0,5	99,0	6,0	650	40	0,0/0,0	0,5/0,5	90,0	0,1/0,1
2.Зависимость от температуры									
67	40,0/40,0	20,0	6,0	300	40	0,2/0,4	39,8/39,6	20,0	0,05/0,1
68	40,0/40,0	20,0	6,0	650	40	0,4/36,0	39,6/4,0	20,0	1,0/90,0
69	40,0/40,0	20,0	6,0	700	40	3,2/36,0	36,8/4,0	20,0	8,0/90,0
70	40,0/40,0	20,0	6,0	750	40	20,0/28,0	20,0/12,0	20,0	50,0/70,0
71	40,0/40,0	20,0	6,0	800	40	28,0/4,0	2,0/36,0	20,0	70,0/10,0
72	40,0/40,0	20,0	6,0	850	40	30,0/0,4	10,0,39,6	20,0	75,0/1,0
73	40,0/40,0	20,0	6,0	1600	40	36,0/36,0	4,0/4,0	20,0	90,0/90,0



74	40,0/40,0	20,0	6,0	2000	40	1,2/2,0	38,8/38,0	20,0	3,0/5,0
75	40,0/40,0	20,0	6,0	2100	40	0,04/0,12	39,9/39,9	20,0	0,02/0,03
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
76	40,0/40,0	20,0	6,0	650	5	0,0/0,4	40,0/39,6	20,0	0,0/1,0
77	40,0/40,0	20,0	6,0	650	10	0,0/2,0	40,0/38,0	20,0	0,01/5,0
78	40,0/40,0	20,0	6,0	650	20	0,02/16,0	39,9/24,0	20,0	0,05/40,0
79	40,0/40,0	20,0	6,0	650	30	0,2/28,0	39,8/12,0	20,0	0,5/70,0
80	40,0/40,0	20,0	6,0	650	40	0,4/36,0	39,6/4,0	20,0	1,0/90,0
81 -	40,0/40,0	20,0	6,0	650	60	1,2/36,0	38,8/4,0	20,0	3,0/90,0
82	40,0/40,0	20,0	6,0	650	300	2,4/38,0	37,6/2,0	20,0	6,0/95,0
83	40,0/40,0	20,0	6,0	800	5	0,3/0,2	39,7/39,8	20,0	0,7/0,5
84	40,0/40,0	20,0	6,0	800	10	1,6/1,2	38,4/38,8	20,0	4,0/3,0
85	40,0/40,0	20,0	6,0	800	20	8,0/2,4	32,0/37,6	20,0	20,0/6,0
86	40,0/40,0	20,0	6,0	800	30	20,0/3,2	20,0/36,8	20,0	50,0/8,0
87	40,0/40,0	20,0	6,0	800	40	28,0/4,0	2,0/36,0	20,0	70,0/10,0
88	40,0/40,0	20,0	6,0	800	60	32,0/5,2	8,0/34,8	20,0	80,0/13,0
89	40,0/40,0	20,0	6,0	800	300	34,0/8,0	6,0/32,0	20,0	85,0/20,0

### 3.2. Инструменты из сверхтвердого материала на основе алмаза и кубического нитрида бора

Пример 90.

Приготавливают шихту из 45,0 масс. % графита и 45,0 масс. % гексагонального нитрида бора с добавлением УДА в соотношении: 90,0 масс. % графита и гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДА.

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь равномерного распределения графита и гексагонального нитрида бора. Смешивание компонентов далее осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме графита и гексагонального нитрида бора. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, запрессовывают формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко удаляемым после термобарической обработки веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа. и размещают в цилиндрические нагревательные элементы из смеси графита и гексагонального нитрида бора, которые затем помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон

прессованными крышками из смеси графита и известняка. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 7,0 ГПа, нагревают за счет пропускания через нагревательные элементы электрического тока до температуры 730° С и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукты синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода графита и гексагонального нитрида бора в алмаз и кубический нитрид бора в материале инструмента, которая составила в среднем 90,0 % от массы графита и гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала для инструмента-10,0 масс. % УДА, 81,0 масс. % алмаза и кубического нитрида бора (39,0 масс. % алмаза и 42 масс. % КНБ), 9,0 масс. % графита и гексагонального нитрида бора (соответственно 6,0 масс. % графита и 3,0 масс. % гексагонального нитрида бора).

### **3.3.Получение порошков алмаза и кубического нитрида бора заданной зернистости.**

#### **Пример 91**

Приготавливают шихту из графита и гексагонального нитрида бора (45,0 масс. % графита и 45,0 масс. % гексагонального нитрида бора) с добавлением УДА в соотношении 90,0 масс. % смеси графита и гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДА.

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения ультрадисперсного порошка алмаза в объеме смеси графита и гексагонального нитрида бора. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 6.5 ГПа, нагревают за счет пропускания через нагревательные элементы из смеси графита и гексагонального нитрида бора электрического тока до температуры 730° С и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукты синтеза. Определяют долю перехода графита и гексагонального нитрида бора в алмаз и кубический нитрид бора в материале инструмента, которая составила в среднем 90,0 % от массы графита и гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала -10 масс. % УДА, 82,0 масс. % алмаза и кубического нитрида бора (39,0 масс. % алмаза и 43,0 масс. % кубического нитрида бора) и 8,0 масс. % графита и гексагонального нитрида бора (соответственно 6,0 масс. % графита и 2,0 масс. % гексагонального нитрида бора) Методом прокаливания в среде кислорода и обработки в горячей щелочи удаляют графит и гексагональный нитрид бора. Выход продукта порошка СТМ- 82,0 масс. %, алмаза и кубического нитрида бора и 10 масс. % УДА. Размеры частиц алмаза и кубического нитрида бора -  $1,2 \pm 0,1$  мкм

## Пример 92.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 47. но термообработку проводят в течение 120 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 87,0 масс. % алмаза и кубического нитрида бора, 3,0 масс. % графита и гексагонального нитрида бора. Методом прокаливания в среде кислорода и обработки в горячей щелочи удаляют графит и гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 97,0 масс. %, алмаза и кубического нитрида бора- 87,0 масс. %. Размеры частиц алмаза и кубического нитрида бора -  $2,4 \pm 0,1$  мкм

## Пример 93.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 47. но термообработку проводят в течение 25 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДА, 60,0 масс. % алмаза и кубического нитрида бора, 30,0 масс. % графита и гексагонального нитрида бора. Методом прокаливания в среде кислорода и обработки в горячей щелочи удаляют графит и гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 70,0 масс. %, алмаза и кубического нитрида бора- 60,0 масс. %. Размеры частиц алмаза и кубического нитрида бора -  $0,6 \pm 0,05$  мкм

**4.Использование ультрадисперсных порошков других материалов: ультрадисперсного порошка кубического нитрида бора (УДПНБ), ультрадисперсных порошков материалов 4 группы, например кремния (УДПК), ультрадисперсных порошков материалов  $A^3B^5$ , например нитрида алюминия (УДПНА).**

**4.1.Использование ультрадисперсного порошка нитрида бора (УДПНБ).****4.1.1 Материалы.**

Таблица 4.Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДПНБ и кубический нитрид бора.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превра- щения, %
	ГНБ	УДПНБ				КНБ	ГНБ	УДПНБ	
1.Состав исходной шихты									
94	99,5	0,5	6,0	550	40	1,2	98,3	0,5	1,2
95	99,0	1,0	6,0	550	40	11,9	87,1	1,0	12,0
96	95,0	5,0	6,0	550	40	40,1	54,9	5,0	43,0
97	80,0	20,0	6,0	550	40	68,0	12,0	20,0	85,0
98	50,0	50,0	6,0	550	40	43,5	6,5	50	87,0

99	5,0	95,0	6,0	550	40	4,7	0,3	95,0	95,0
100	1,0	99,0	6,0	550	40	1,0	0,0	99,0	98,0
2.Зависимость от температуры									
101	80,0	20,0	6,0	250	30	0,4	79,6	20,0	0,5
102	80,0	20,0	6,0	350	30	4,2	75,8	20,0	5,3
103	80,0	20,0	6,0	550	30	70,0	10,0	20,0	88,0
104	80,0	20,0	6,0	1600	30	76,0	4,0	20,0	95,0
105	80,0	20,0	6,0	2000	30	3,2	76,8	20,0	4,0
106	80,0	20,0	6,0	2100	30	0,4	79,6	20,0	0,5
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
107	80,0	20,0	6,0	550	5	0,8	79,2	20,0	1,0
108	80,0	20,0	6,0	550	10	5,6	74,4	20,0	7,0
109	80,0	20,0	6,0	550	40	68,0	12,0	20,0	85,0
110	80,0	20,0	6,0	550	60	73,6	6,4	20,0	92,0
111	80,0	20,0	6,0	550	300	76,0	4,0	20,0	95,0

#### 4.1.2.Инструменты из сверхтвердого материала на основе кубического нитрида бора

Пример 12.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПНБ в соотношении 80,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 20,0 масс. % УДПНБ..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПНБ в объеме гексагонального нитрида бора. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, запрессовывают формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко УДПНБ удаляемым после термобарической обработки веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа. и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка.

Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 6.0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 550°C и выдерживают при данных параметрах в течение 50 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода ГНБ в КНБ в материале инструмента, которая составила в среднем 88,0 % от



массы гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала для инструмента-20,0 масс. % УДПНБ, 69,0 масс. %КНБ, 11,0 масс. % гексагонального нитрида бора.

#### **4.1.3.Получение порошков кубического нитрида бора заданной зернистости.**

Пример113.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПНБ в соотношении 90,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДПНБ..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПНБ в объеме гексагонального нитрида бора. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид ", сжимают до давления 7,0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 650°C и выдерживают при данных параметрах в течение 40 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. Определяют долю перехода гексагонального нитрида бора в КНБ, которая составила в среднем 90,0 % от массы гексагонального нитрида бора . Состав полученного материала -10 масс. % УДПНБ, 81,0 масс. %КНБ, 9,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи УДПНБ удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 91,0 масс. %,КНБ – 81,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $1,5 \pm 0,1$  мкм

Пример114.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере20. но термообработку проводят в течение 250 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПНБ, 85,0 масс. % кубического нитрида бора, 5,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи УДПНБ удаляют гексагональный нитрид бора.. Выход продукта СТМ- 95,0 масс. %. кубического нитрида бора, - 85,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $5,5 \pm 0,1$  мкм

Пример115.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере20. но термообработку проводят в течение 30 сек. Состав полученного материала -10 масс. % УДПНБ, 60,0 масс. % кубического нитрида бора, 30,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи УДПНБ удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 70,0 масс. %, кубического нитрида бора - 60,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $0,7 \pm 0,05$  мкм

## **4.2.Использование ультрадисперсного порошка кремния (УДПК).**

### **4.2.1.Материалы.**

Таблица 5.Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДПК и кубический нитрид бора.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превра- щения, %
	ГНБ	УДПК				КНБ	ГНБ	УДПК	
1.Состав исходной шихты									
116	99,5	0,5	7,0	900	50	0,0	99,5	0,5	0,0
117	99,0	1,0	7,0	900	50	5,0	94,0	1,0	5,0
118	95,0	5,0	7,0	900	50	19,0	76,0	5,0	20,0
119	80,0	20,0	7,0	900	50	32,0	48,0	20,0	40,0
120	50,0	50,0	7,0	900	50	20,0	30,0	50	40,0
121	5,0	95,0	7,0	900	50	2,3	2,7	95,0	45,0
122	1,0	99,0	7,0	900	50	0,4	0,6	99,0	46,0
2.Зависимость от температуры									
123	80,0	20,0	7,0	700	50	0,0	80,0	20,0	0,0
124	80,0	20,0	7,0	800	50	1,6	78,4	20,0	2,0
125	80,0	20,0	7,0	900	50	32,0	48,0	20,0	40,0
126	80,0	20,0	7,0	1500	50	36,0	44,0	20,0	45,0
127	80,0	20,0	7,0	1900	50	1,6	78,4	20,0	2,0
128	80,0	20,0	7,0	2000	50	0,0	80,0	20,0	0,0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
129	80,0	20,0	7,0	900	10	0,0	80,0	20,0	0,0
130	80,0	20,0	7,0	900	30	4,0	76,0	20,0	5,0
131	80,0	20,0	7,0	900	50	36,0	44,0	20,0	45,0
132	80,0	20,0	7,0	900	80	37,0	43,0	20,0	47,0
133	80,0	20,0	7,0	900	300	40,0	40,0	20,0	50,0

#### 4.2.2.Инструменты из сверхтвердого материала на основе кубического нитрида бора

Пример 134.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПК в соотношении 80,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 20,0 масс. % УДПК..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПК в объеме гексагонального нитрида бора. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, запрессовывают формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко удаляемым после термобарической обработки

веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа. и помещают в цилиндрическую емкость теппоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка.

Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 7.0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры  $900^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при данных параметрах в течение 50 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода ГНБ в КНБ в материале инструмента, которая составила в среднем 45,0 % от массы гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала для инструмента-20,0 масс. % УДПК, 36,0 масс. %КНБ, 44,0 масс. % гексагонального нитрида бора.

#### **4.2.3.Получение порошков кубического нитрида бора заданной зернистости.**

Пример 135.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПК в соотношении 90,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДПК..

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПК в объеме гексагонального нитрида бора. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 7,0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры  $900^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при данных параметрах в течение 50 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. Определяют долю перехода гексагонального нитрида бора в КНБ, которая составила в среднем 45,0 % от массы гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала -10 масс. % УДПК, 40,5 масс. %КНБ, 49,5 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 50,5 масс. %,КНБ – 40,5 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора –  $0,7 \pm 0,1$  мкм

Пример 136.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 200 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПК, 43,0 масс. % кубического нитрида бора, 47,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора..

Выход продукта СТМ- 53,0 масс. %. кубического нитрида бора, - 43,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $1,6 \pm 0,1$  мкм

Пример 137.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 40 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПК, 40,0 масс. % кубического нитрида бора, 50,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 50,0 масс. %, кубического нитрида бора - 40,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $0,3 \pm 0,05$  мкм

### 4.3.Использование ультрадисперсного порошка материала $A^3B^5$ -нитрида алюминия (УДПНА).

#### 4.3.1.Материалы.

Таблица 6.Примеры конкретного осуществления способа получения синтетических сверхтвердых материалов, содержащих УДПНА и кубический нитрид бора.

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превращения, %
	ГНБ	УДПНА				КНБ	ГНБ	УДПНА	
1.Состав исходной шихты									
138	99,5	0,5	7,0	1100	50	0,0	99,5	0,5	0,0
139	99,0	1,0	7,0	1100	50	4,0	95,0	1,0	4,0
140	95,0	5,0	7,0	1100	50	13,3	81,7	5,0	14,0
141	80,0	20,0	7,0	1100	50	21,0	59,0	20,0	26,0
142	50,0	50,0	7,0	1100	50	14,0	36,0	50	28,0
143	5,0	95,0	7,0	1100	50	1,6	3,4	95,0	32,0
144	1,0	99,0	7,0	1100	50	0,3	0,7	99,0	35,0
2.Зависимость от температуры									
145	80,0	20,0	7,0	900	50	0,0	80,0	20,0	0,0
146	80,0	20,0	7,0	1000	50	0,8	79,2	20,0	1,0
147	80,0	20,0	7,0	1100	50	21,0	59,0	20,0	26,0
148	80,0	20,0	7,0	1600	50	26,4	53,6	20,0	33,0
149	80,0	20,0	7,0	1900	50	1,6	78,4	20,0	2,0
150	80,0	20,0	7,0	2000	50	0,0	80,0	20,0	0,0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
151	80,0	20,0	7,0	1100	10	0,0	80,0	20,0	0,0



152	80,0	20,0	7,0	1100	30	1,6	78,4	20,0	2,0
153	80,0	20,0	7,0	1100	50	24,0	56,0	20,0	30,0
154	80,0	20,0	7,0	1100	80	24,0	56,0	20,0	30,0
155	80,0	20,0	7,0	1100	300	25,6	54,4	20,0	32,0

#### 4.3.2. Инструменты из сверхтвердого материала на основе кубического нитрида бора

Пример 156.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПНА в соотношении 80,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 20,0 масс. % УДПНА.

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПНА в объеме гексагонального нитрида бора. Осуществляют предварительное формование инструмента нужной формы и размеров, запрессовывают формообразующие пространства инертным под высоким давлением, но легко удаляемым после термобарической обработки веществом, например NaCl. Затем брикетируют заготовку, подвергая ее давлению  $P=0,5$  ГПа. и помещают в цилиндрическую емкость теплоэлектроизоляционного контейнера, закрывая с обеих сторон прессованными крышками из смеси графита и известняка.

Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 7.0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 1100°C и выдерживают при данных параметрах в течение 50 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. После растворения формообразующего NaCl в воде получают необходимую заготовку для инструмента. Методом рентгеноструктурного дифракционного анализа определяют долю перехода ГНБ в КНБ в материале инструмента, которая составила в среднем 32,0 % от массы гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала для инструмента-20,0 масс. % УДПНА, 25,6 масс. % КНБ, 54,4 масс. % гексагонального нитрида бора.

#### 4.3.3. Получение порошков кубического нитрида бора заданной зернистости.

Пример 157.

Приготавливают шихту из гексагонального нитрида бора с добавлением УДПНА в соотношении 90,0 масс. % гексагонального нитрида бора, 10,0 масс. % УДПНА.

Смешивание компонентов осуществляют в смесителе, добиваясь распределения УДПНА в объеме гексагонального нитрида бора. Снаряженный контейнер помещают в аппарат высокого давления типа "тороид", сжимают до давления 7,0 ГПа, нагревают за счет пропускания через цилиндрический нагревательный элемент, изготовленный из смеси графита с гексагональным нитридом бора, электрического тока до температуры 1100°C и

выдерживают при данных параметрах в течение 50 секунд выдержки отключают нагрев, снимают давление и извлекают продукт синтеза. Определяют долю перехода гексагонального нитрида бора в КНБ, которая составила в среднем 32,0 % от массы гексагонального нитрида бора. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПНА, 28,8 масс. % КНБ, 61,2 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 38,8 масс. %, КНБ – 28,8 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора –  $0,7 \pm 0,05$  мкм

Пример 158.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 300 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПНА, 32,0 масс. % кубического нитрида бора, 58,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 42,0 масс. %. кубического нитрида бора, - 32,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $1,6 \pm 0,1$  мкм

Пример 159.

Выполняют те же операции и при тех же давлениях. и температурах выдержки, что и в примере 20. но термообработку проводят в течение 40 сек. Состав полученного материала - 10 масс. % УДПНА, 20,0 масс. % кубического нитрида бора, 70,0 масс. % гексагонального нитрида бора. Методом травления в горячей щелочи удаляют гексагональный нитрид бора. Выход продукта СТМ- 30,0 масс. %, кубического нитрида бора - 20,0 масс. %. Размеры частиц кубического нитрида бора -  $0,2 \pm 0,02$  мкм

**Таким образом, за пределами заявленного интервала содержания алмазов в шихте доля перехода графита в алмаз значительно снижается (до уровня шихты без содержания алмаз).**

## **5. Сравнение с известными способами каталитического синтеза СТМ.**

Для сравнения с заявляемым способом был проведен синтез СТМ по методике обычного каталитического синтеза на том же оборудовании и при тех же режимах, что и в приведенных примерах, но без введения в шихту УДА, УДНБ, УПК, УДПНА, а обычных катализаторов.

### **5.1. Использование Ni-Mn-эвтектики для синтеза алмаза в условиях вышеприведенных примеров** (Таблица 7)

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превраще- ния, %
	графит	Ni-Mn- эвтектика				алмаз	графит	Ni-Mn- эвтектика	
1.Состав исходной шихты									
160	99,5	0,5	6,0	800	40	0	99,5	0,5	0
161	99,0	1,0	6,0	800	40	0	99,0	1,0	0
162	95,0	5,0	6,0	800	40	0	95,0	5,0	0
163	80,0	20,0	6,0	800	40	0	80,0	20,0	0
164	50,0	50,0	6,0	800	40	0	50,0	50	0
165	5,0	95,0	6,0	800	40	0	5,0	95,0	0
166	1,0	99,0	6,0	800	40	0	1,0	99,0	0
2.Зависимость от температуры									
167	80,0	20,0	6,0	300	30	0	80,0	20,0	0
168	80,0	20,0	6,0	300	30	0	80,0	20,0	0
169	80,0	20,0	6,0	850	30	0	80,0	20,0	0
170	80,0	20,0	6,0	1600	30	9,6	70,4	20,0	12,0
171	80,0	20,0	6,0	2000	30	0,8	77,6	20,0	1,0
172	80,0	20,0	6,0	2100	30	0,0	80,0	20,0	0,0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
173	80,0	20,0	6,0	800	5	0	80,0	20,0	0
174	80,0	20,0	6,0	800	10	0	80,0	20,0	0
175	80,0	20,0	6,0	800	40	0	80,0	20,0	0
176	80,0	20,0	6,0	800	60	0	80,0	20,0	0
177	80,0	20,0	6,0	800	300	68,0	12,0	20,0	85,0

**5.1. Использование катализатора  $MgB_2$  для синтеза КНБ в условиях  
вышеприведенных примеров**

(Таблица 8)

№ при- мера	Состав исходной шихты, масс. %.		Р, ГПа	Т, °С	t, сек.	Состав продукта синтеза, масс. %			Степень превращения, %
	ГНБ	MgV <sub>2</sub>				КНБ	ГНБ	MgV <sub>2</sub>	
1.Состав исходной шихты									
178	99,5	0,5	6,0	600	40	0	99,5	0,5	0
179	99,0	1,0	6,0	600	40	0	99,0	1,0	0
180	95,0	5,0	6,0	600	40	0	95,0	5,0	0
181	80,0	20,0	6,0	600	40	0	80,0	20,0	0

182	50,0	50,0	6,0	600	40	0	50,0	50	0
183	5,0	95,0	6,0	600	40	0	5,0	95,0	0
184	1,0	99,0	6,0	600	40	0	1,0	99,0	0
2.Зависимость от температуры									
185	80,0	20,0	6,0	200	30	0	80,0	20,0	0
186	80,0	20,0	6,0	300	30	0	80,0	20,0	0
187	80,0	20,0	6,0	700	30	0	80,0	20,0	0
188	80,0	20,0	6,0	1600	30	16,0	64,0	20,0	20,0
189	80,0	20,0	6,0	2000	30	0	80,0	20,0	0
190	80,0	20,0	6,0	2100	30	0	80,0	20,0	0
3.Зависимость от времени термобарической обработки									
191	80,0	20,0	6,0	650	5	0	80,0	20,0	0
192	80,0	20,0	6,0	650	10	0	80,0	20,0	0
193	80,0	20,0	6,0	650	40	0	80,0	20,0	0
194	80,0	20,0	6,0	650	60	0	80,0	20,0	0
195	80,0	20,0	6,0	650	300	0	80,0	20,0	0

Как видно из вышеизложенного и проведенных экспериментов, предлагаемое изобретение приводит к ряду существенных преимуществ по сравнению с существующими технологиями:

- Синтез СТМ (алмаза и/или c-BN ) проводится при чрезвычайно низких температурах (на 800-1000<sup>0</sup>С ниже, чем при каталитическом синтезе) и относительно низких давлениях
- На порядки увеличивается стойкость аппаратов высокого давления из дорогостоящего твердого сплава.
- Возможно использование стальных аппаратов ВД вместо аппаратов на твердом сплаве.
- Исключается использование катализаторов и, следовательно, нескольких технологических, экологически вредных, дорогостоящих этапов производства.
- Получение материалов, содержащих СТМ, осуществляется в одном технологическом
- цикле, при одновременном синтезе и спекании материала в результате которого получают компактные поликристаллические или композиционные изделия.
- При получении поликристаллических или композиционных компактных материалов из синтезированного порошка СТМ исключаются технологические процессы приготовления шихты из СТМ со связующими и ее спекания (Фиг.8 ).
- Помол или химическое разделение компактных поликристаллических или композиционных изделий приводит к получению порошков СТМ. (Фиг.9).



Ультрадисперсные частицы материала кубической структуры не только являются катализаторами синтеза СТМ, но и становятся составляющими компонентами композиционного сверхтвердого материала в качестве цементирующей и пластифицирующей связки. (Фиг.4.(фотографии))

Изменением температуры и времени синтеза при заданном давлении можно регулировать степень превращения нетвердой фазы в твердую, широко управляя тем самым соотношением между связующим и наполнителем, для получения материалов конкретного практического назначения. (Фиг.5 ).

Установлено, что размеры частиц синтезируемых СТМ при заданных других параметрах синтеза сильно зависят от времени. Это позволяет управлять размерами синтезируемых частиц СТМ в широком диапазоне значений(Фиг.4 ).

Получение синтезированных частиц СТМ при заданных технологических параметрах (давление, температура, время) с очень узким разбросом значений размеров частиц, что исключает достаточно трудоемкие технологические процессы разделения частиц по размерам и классификацию порошков после синтеза. (Фиг.4).

В результате, в зависимости от практического назначения, получают материалы с различным соотношением между сверхтвердыми составляющими (мелкодисперсной составляющей и составляющей СТМ с заданными размерами) и связующим.(Фиг.6-8)

Существенно увеличивается выход готового продукта (до 96-100 % против 20-35 % для КНБ; до 93-100 % против 10-35 % для алмаза ;до 90-100 % для композиционного материала «алмаз- кубического нитрида бора»). (Фиг.3 ).

Себестоимость продукции за счет экономии на материалах, энергозатратах и исключении ряда трудоемких и дорогостоящих технологических процессов как при синтезе СТМ материалов, так и при получении порошков, поликристаллических и композиционных материалов ниже в несколько раз.

## Формула изобретения

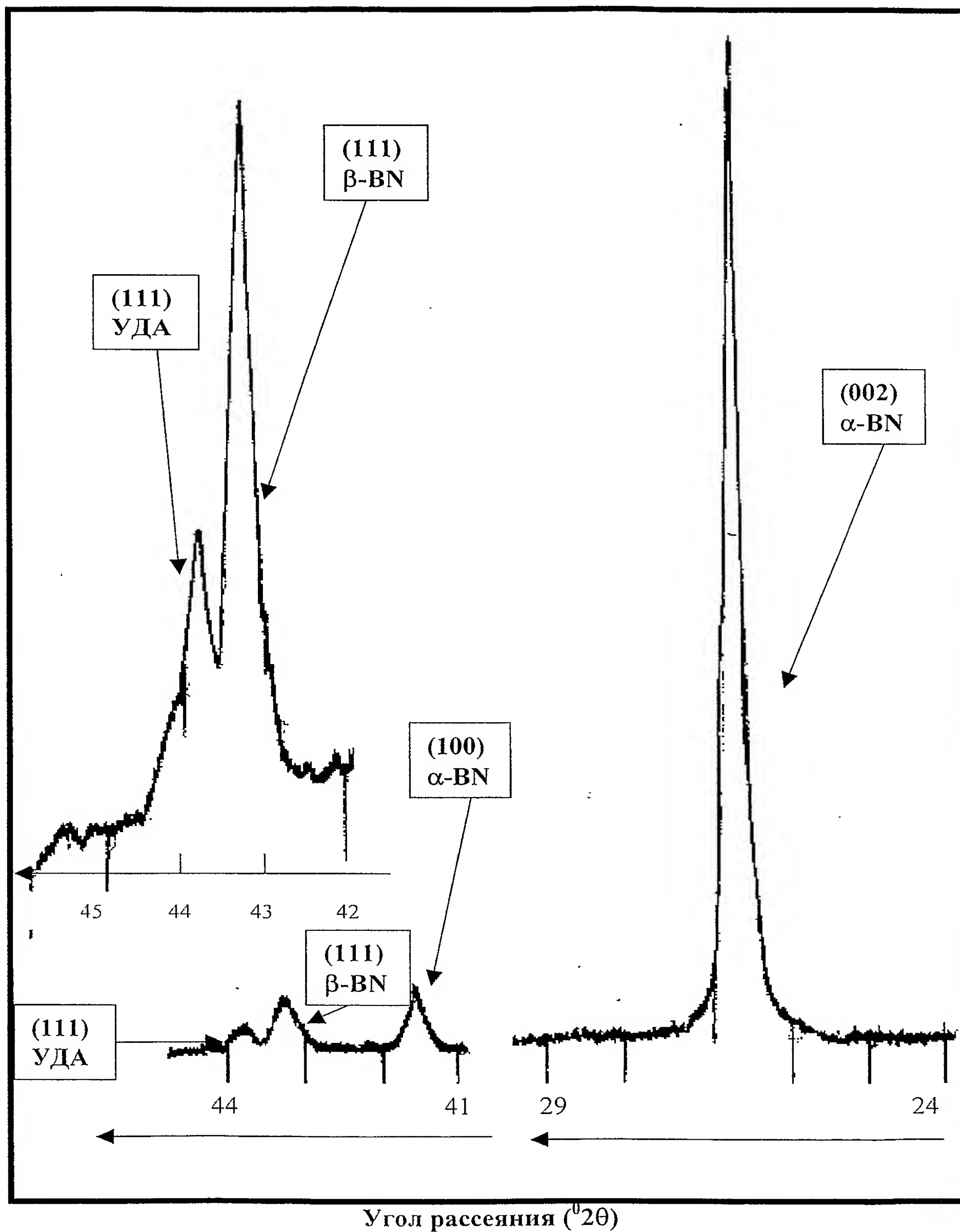
1. Способ синтеза сверхтвердых материалов, включающий приготовление шихты, включающей материалы нетвердой кристаллической фазы, введение кристаллообразующих добавок, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше определенных значений в течение определенного интервала времени, отличающийся тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что дисперсность добавки составляет предпочтительно 4-40 нм
4. Способ по любому из пунктов 1-3, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют при температуре выше значения в 300 С но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу
5. Способ по любому из пунктов 1-4, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка используют порошок материала кубической структуры.
6. Способ по 5, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.
7. Способ по 5, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.
8. Способ по 5, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы
9. Способ по 5, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .
10. Способ по любому из пунктов 1-9, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в 500 С
11. Способ по любому из пунктов 1-9, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700° С.

12. Способ по любому из пунктов 1-11, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес. %, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700° С.
13. Способ по любому из пунктов 1-12, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют течение 20 с – 300 с.
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют течение предпочтительно 40 с - 80 с.
15. Способ изготовления сверхтвердых инструментов, включающий приготовление шихты, включающей материалы сверхтвердой и/или нетвердой кристаллических фаз, введение кристаллообразующих добавок, предварительное формование инструмента, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше критических значений в течение определенного интервала времени, отличающийся тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок
16. Способ по п.15, отличающийся тем, что размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.
17. Способ по п.15, отличающийся тем, что дисперсность добавки составляет предпочтительно 4-40 нм
18. Способ по любому из пунктов 14-16, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют при температуре выше значения в 300 С но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу (графитизации) .
19. Способ по любому из пунктов 14-18, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.
20. Способ по п.19, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.
21. Способ по п.19, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.
22. Способ по п.19, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы

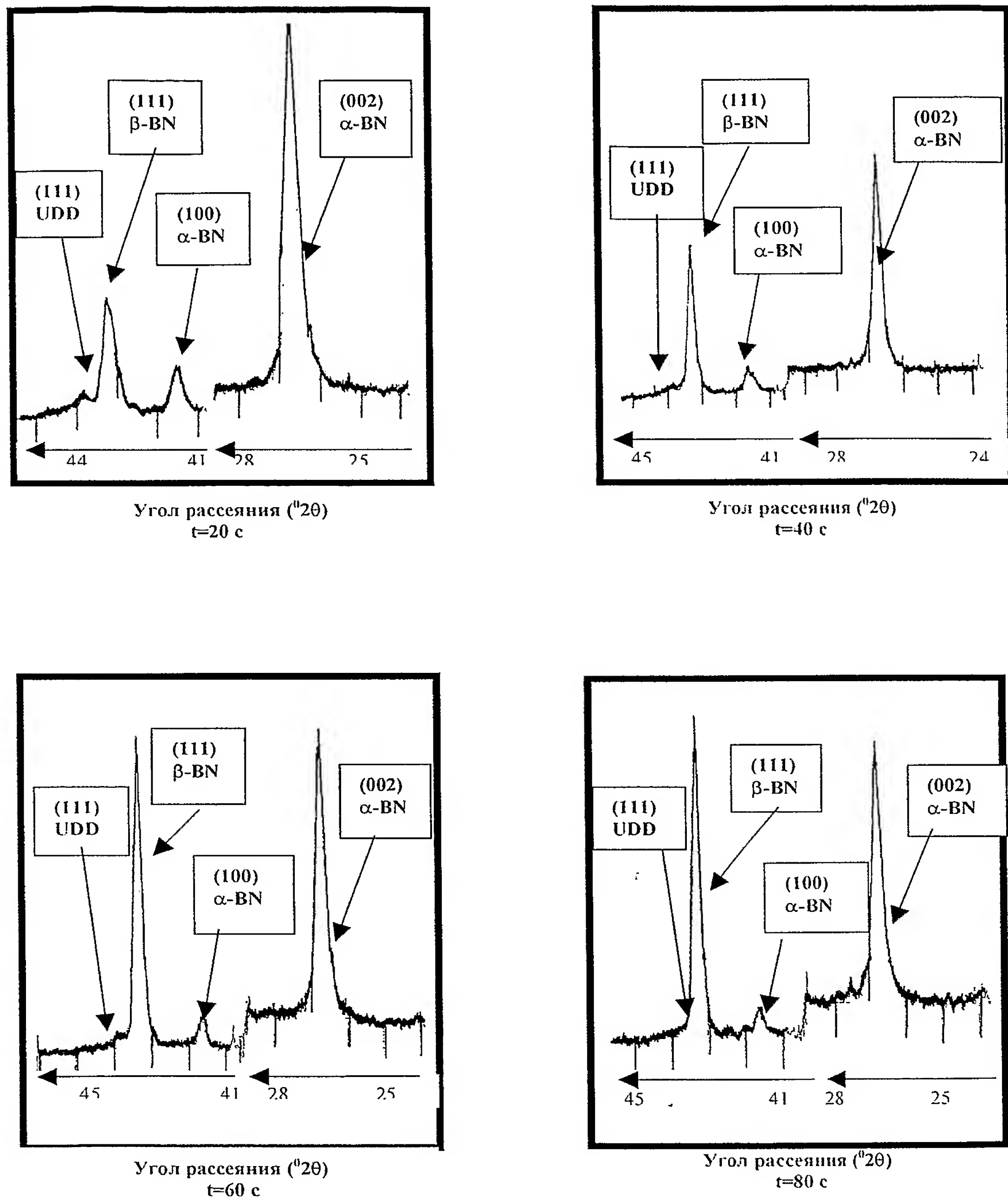
23. Способ по п.19, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвёрдого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .
24. Способ по любому из пунктов 14-21, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвёрдой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в 500 С
25. Способ по любому из пунктов 14-21, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвёрдой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700<sup>0</sup>С.
26. Способ по любому из пунктов 14-23, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвёрдой кристаллической фазы используют смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес. %, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700<sup>0</sup> С.
27. Способ по любому из пунктов 14-24, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют течение 20 с – 300 с.
28. Способ по п.25, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют течение предпочтительно 40 с. - 80 с.
29. Способ изготовления сверхтвёрдых порошков заданного размера, включающий приготовление шихты, включающей материалы нетвёрдой кристаллических фаз, введение кристаллообразующих добавок, предварительное формование компакта, осуществление термобарической обработки смеси при давлении и температуре, выше критических значений в течение определенного интервала времени и последующую обработку компакта для выделения порошка требуемой дисперсности, отличающийся тем, что в качестве кристаллообразующих добавок используют ультрадисперсный порошок, а обработку компакта после термобарической обработки осуществляют путем травления щелочью.
30. Способ по п.29, отличающийся тем, что размеры частиц ультрадисперсной добавки составляют 2-100 нм.
31. Способ по п.30, отличающийся тем, что дисперсность добавки составляет предпочтительно 4-40 нм



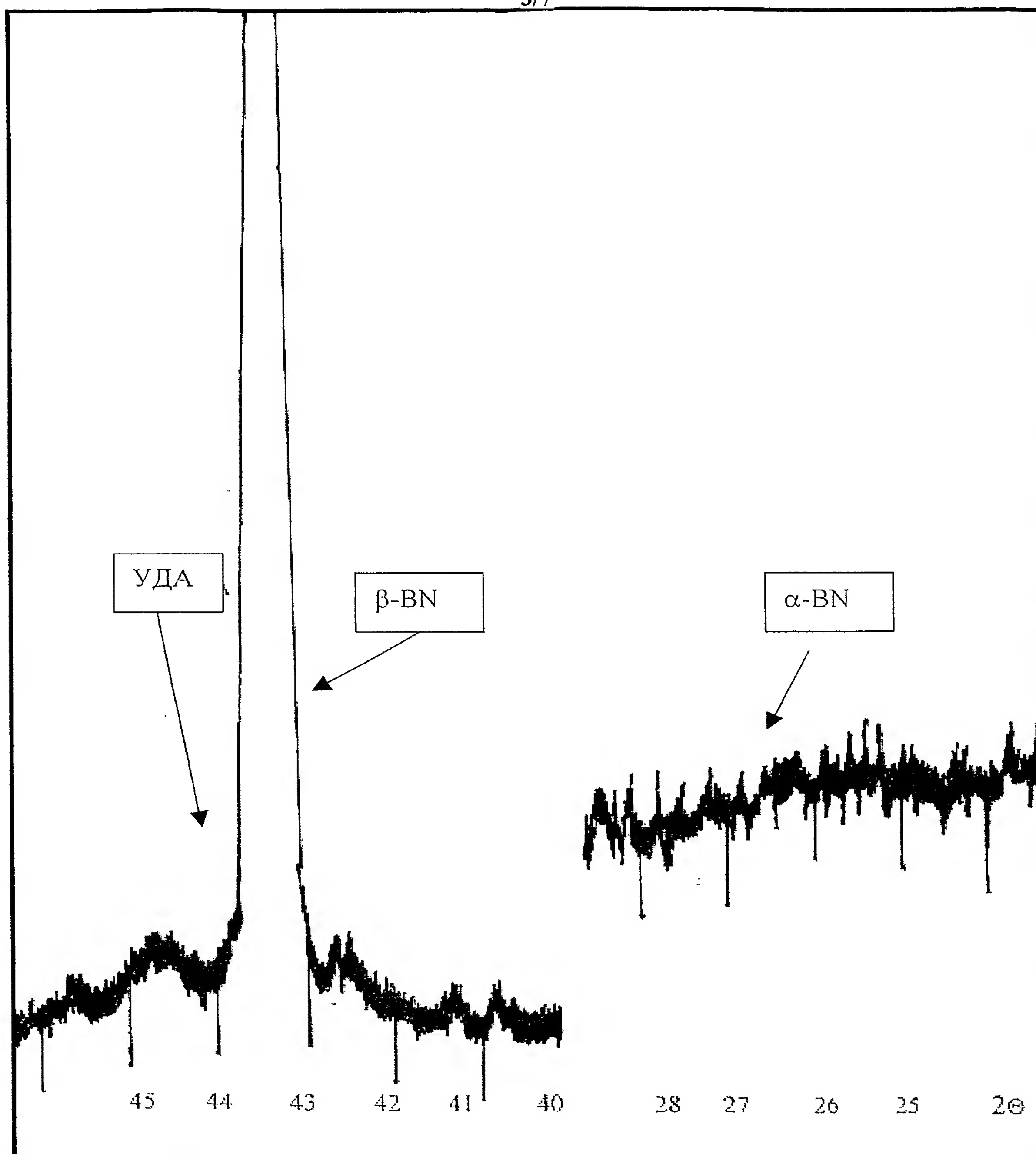
32. Способ по любому из пунктов 29-31, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют при температуре выше значения в 300 С но ниже температуры обратного перехода в нетвердую кристаллическую фазу.
33. Способ по любому из пунктов 29-32, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка используют ультрадисперсный порошок материала кубической структуры.
34. Способ по п.33, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок алмаза.
35. Способ по п.33, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок нитрида бора.
36. Способ по п.33, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок материала четвертой группы
37. Способ по п.33, отличающийся тем, что в качестве ультрадисперсного порошка сверхтвердого материала кубической структуры используют ультрадисперсный порошок соединений  $A^3B^5$ .
38. Способ по любому из пунктов 29-37, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют гексагональный нитрид бора при соотношении компонентов гексагонального нитрида бора и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения в 500 С
39. Способ по любому из пунктов 29-37, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют графит при соотношении компонентов графита и ультрадисперсной добавки от 0,99 – 99,00 до 99,00 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700<sup>0</sup>С.
40. Способ по любому из пунктов 29-37, отличающийся тем, что в качестве исходной компоненты нетвердой кристаллической фазы используют смесь графита и гексагонального нитрида бора при соотношении компонентов от 0,99 – 99 : 99 – 0,99 вес.%, а термобарическую обработку предпочтительно осуществляют при температуре выше значения 700<sup>0</sup>С.
41. Способ по любому из пунктов 29-40, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют течение 20 с – 300 с.
42. Способ по п.41, отличающийся тем, что термобарическую обработку осуществляют в течение предпочтительно 40 с. - 80 с.

**Фиг. 1**

Рентгеновские дифрактограммы, измеренные при облучении  $\text{CuK}\alpha_1$ - ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )  
Состав: 10 масс. % УДА, 90 масс. % ГНБ.  $P=5.0 \text{ ГПа}$ .  $T=570^\circ \text{ C}$   $t=100 \text{ с}$

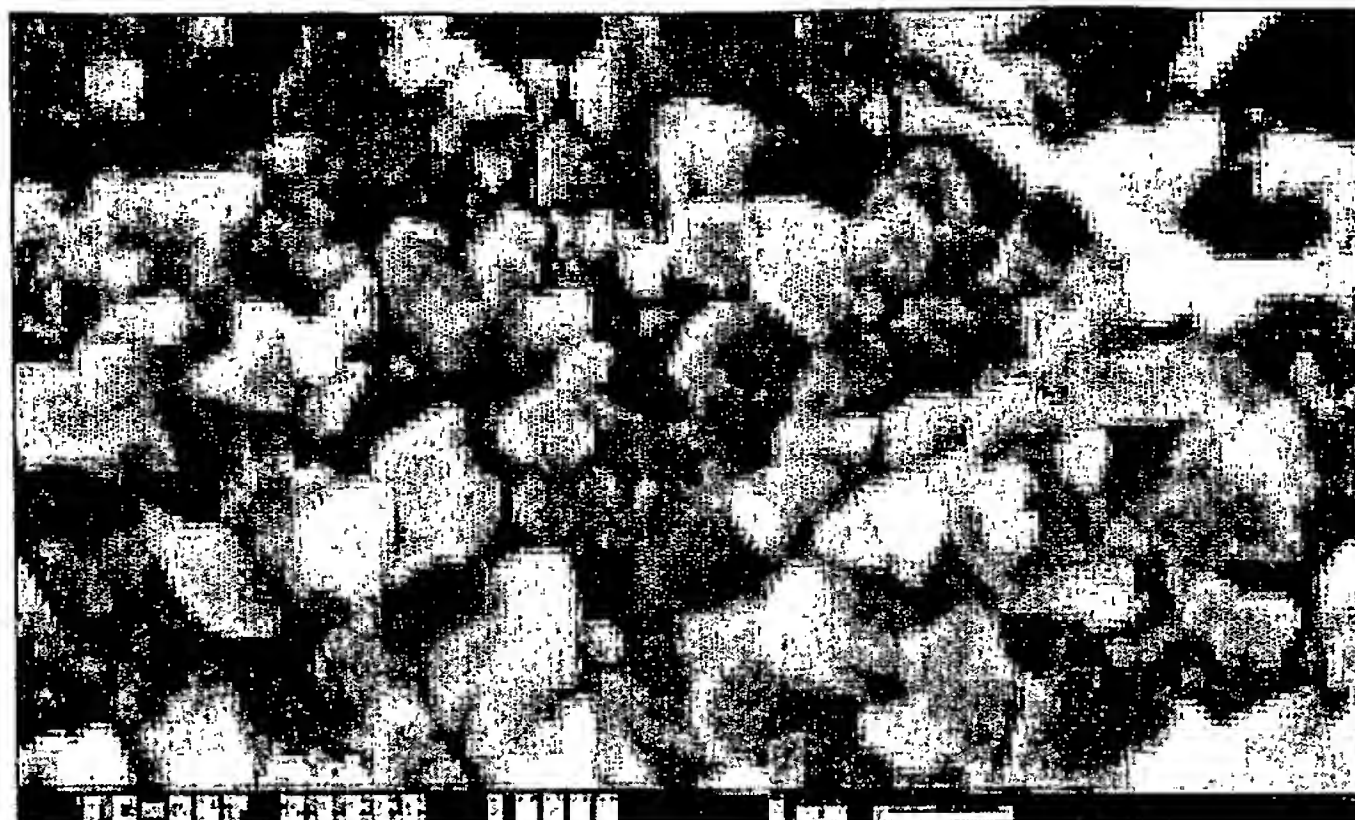
**Фиг.2.**

Рентгенограммы образцов, синтезированных при  $P=6.0$  ГПа,  $T=570^{\circ}\text{C}$  при различном времени термобарического воздействия.  
Состав исходной шихты: 10 масс. % УДА; 90 масс. % ГНБ.

**Фиг. 3**

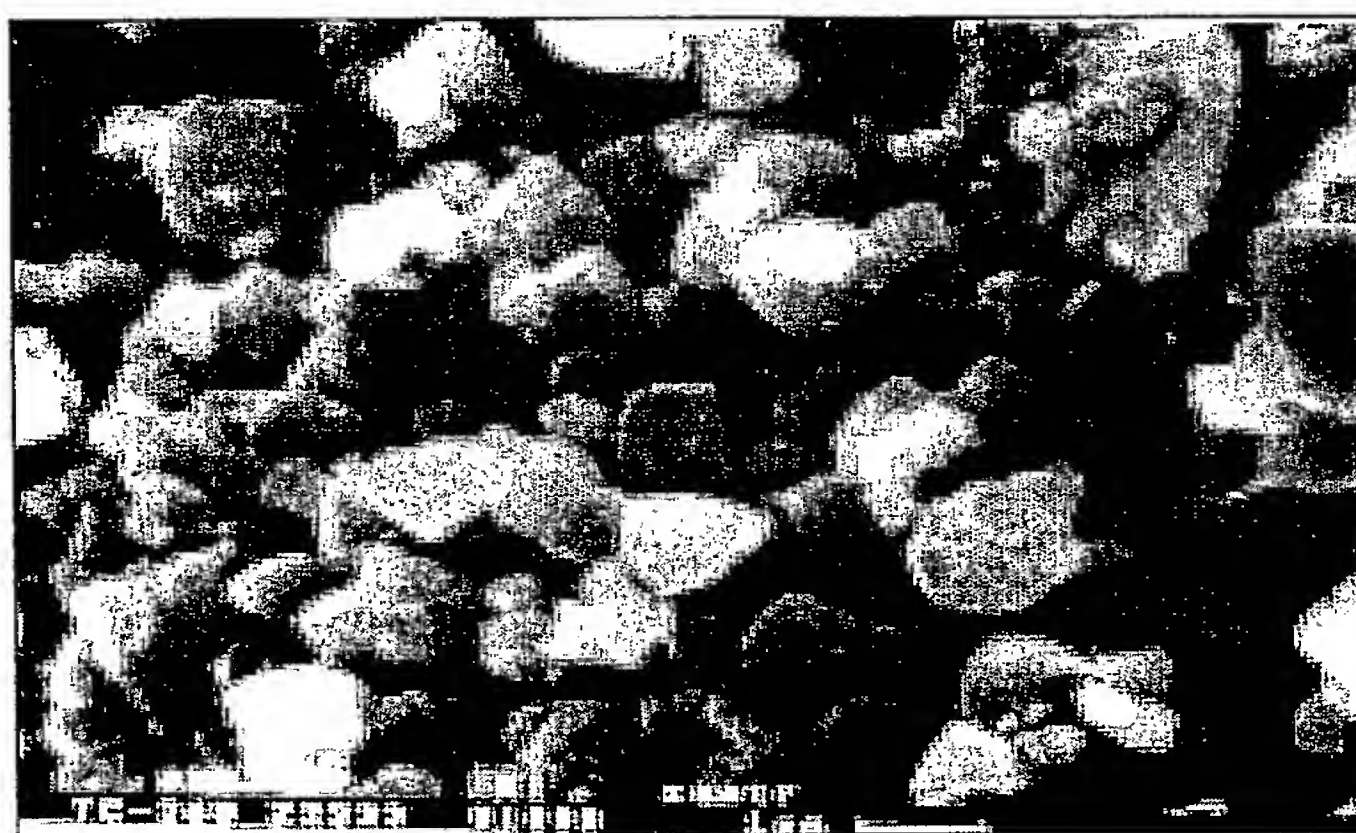
Фрагменты рентгенограммы образца, состава исходной шихты: 20 масс. % УДА; 80 масс. % ГНБ, синтезированного при  $P=7,0$  Гпа,  $T=650^{\circ}\text{C}$ ,  $t=40$  сек. Полное  $\alpha$ - $\beta$  превращение в нитриде бора





A

Образец КНБ-УДА P=6.0 GPa , T=650 C , t=20 s



B

Образец КНБ-УДА P=6.0 GPa , T=650 C , t=40 s

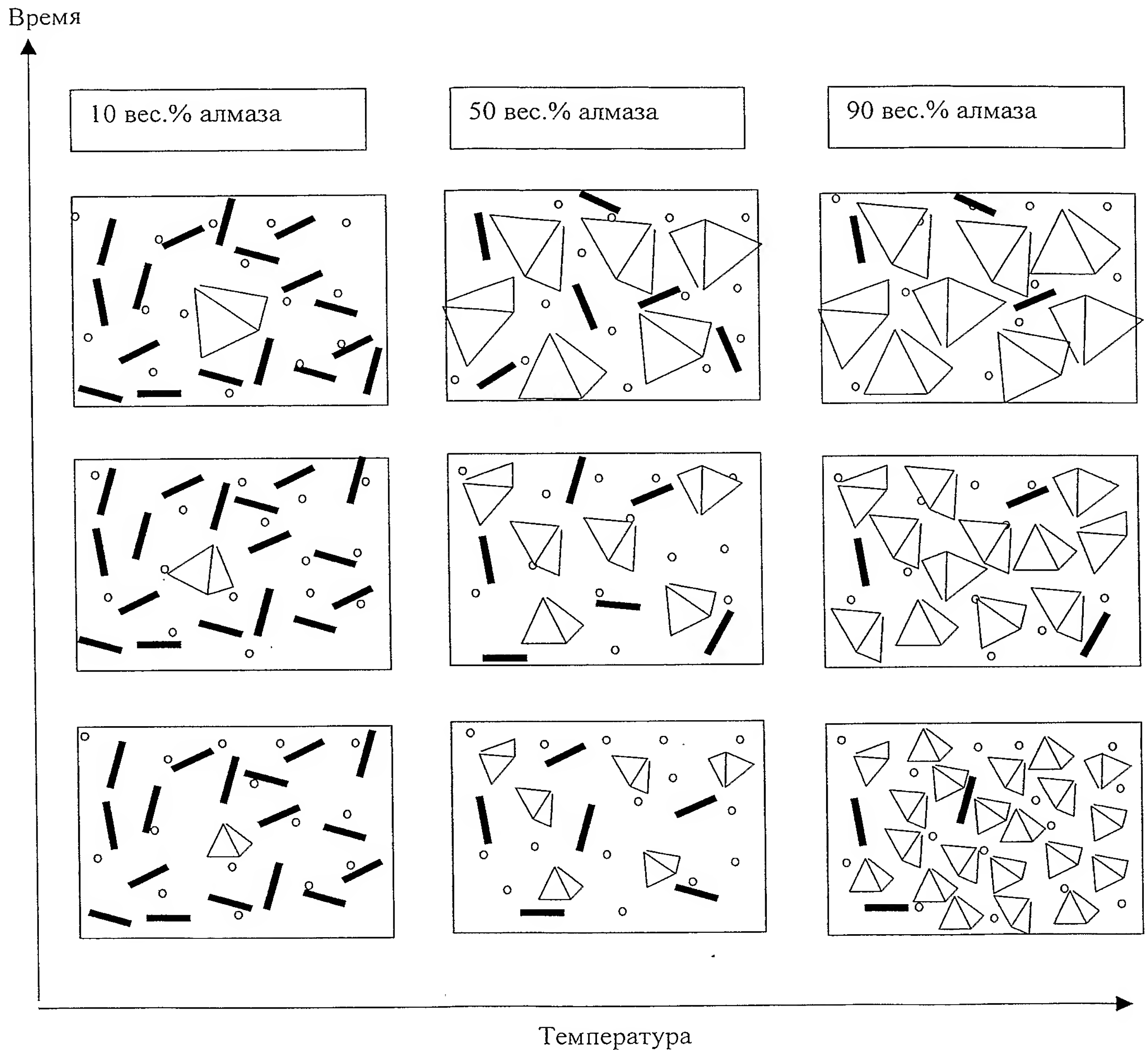


C

Образец КНБ-УДА P=6.0 GPa , T=650 C , t=100 s

Фиг. 4

**Система УДА-графит- алмаз  
10 % УДА**



**Фиг. 5 .**

Схемы сверхтвердых материалов ,получаемых при различном содержании в шихте УДА (крайние и среднее значение) ,сверхтвердой составляющей –наполнителя (алмаз) (крайние и среднее значение) и связующего (графит) и зависимости:

- а) выхода сверхтвердой составляющей (алмаз) от температуры (по вертикали)  
б) размеров кристаллов СТМ от времени обработки (по горизонтали).

(  -Алмаз,  - Графит,  -УДА )

# **Технологический процесс получения поликристаллических материалов СТМ (на примере КНБ)**

**существующая**

1 Приготовление оснастки - аппараты ВД (твердый сплав) - контейнеры - нагреватели; - торцевые заглушки
2. Катализаторы - нитрид лития - нитрид магния - диборид магния
3 Приготовление шихты - ГНБ + катализатор
4 Компактирование сборки в контейнеры ВД
5 Синтез СТМ – КНБ ( 1600 °С , t=1-2 мин) Выход продукта 15-20 %
6 Помол спеков
7 Химическое травление катализаторов и остатков исходного материала
8 Классификация частиц по размерам и качеству кристаллов - классификационный стол; - флотация
9 Выход готового продукта - 20-30 % КНБ
10 приготовление реакционной смеси - 60% КНБ - 40% связующая ( Ni, Ti, Cr )
11 Смешивание шихты - ~ 1 час
12 Сушка - ~ 1 сутки
13 Компактирование шихты
14 Заправка контейнеров ВД
15 Спекание P= 4,5 ГПа T = 1900 °С t = 15 с
16 Готовый продукт (поликристалл)

**предлагаемая**

1 Приготовление оснастки - аппараты ВД ( стальные, что в 8 раз дешевле) - контейнеры; - нагреватели
2. Готовый порошок УДА
3. Приготовление шихты ГНБ+УДА
4 Компактирование ,сборка в контейнеры ВД
5. Синтез СТМ – КНБ ( 600-700 °С , t=20 сек) Выход продукта 70-99 %

В

Пример хим. очистки спеков КНБ

1 очистка спеков

- смесь 3:1 концентрированной соляной и азотных кислот (царская водка)
- дробление спеков в "царскую водку"
- слив кислот
- промыв водой
- повторить три раза
- контроль pH
- сушка (200 ± 10 °С) до сыпучего состояния

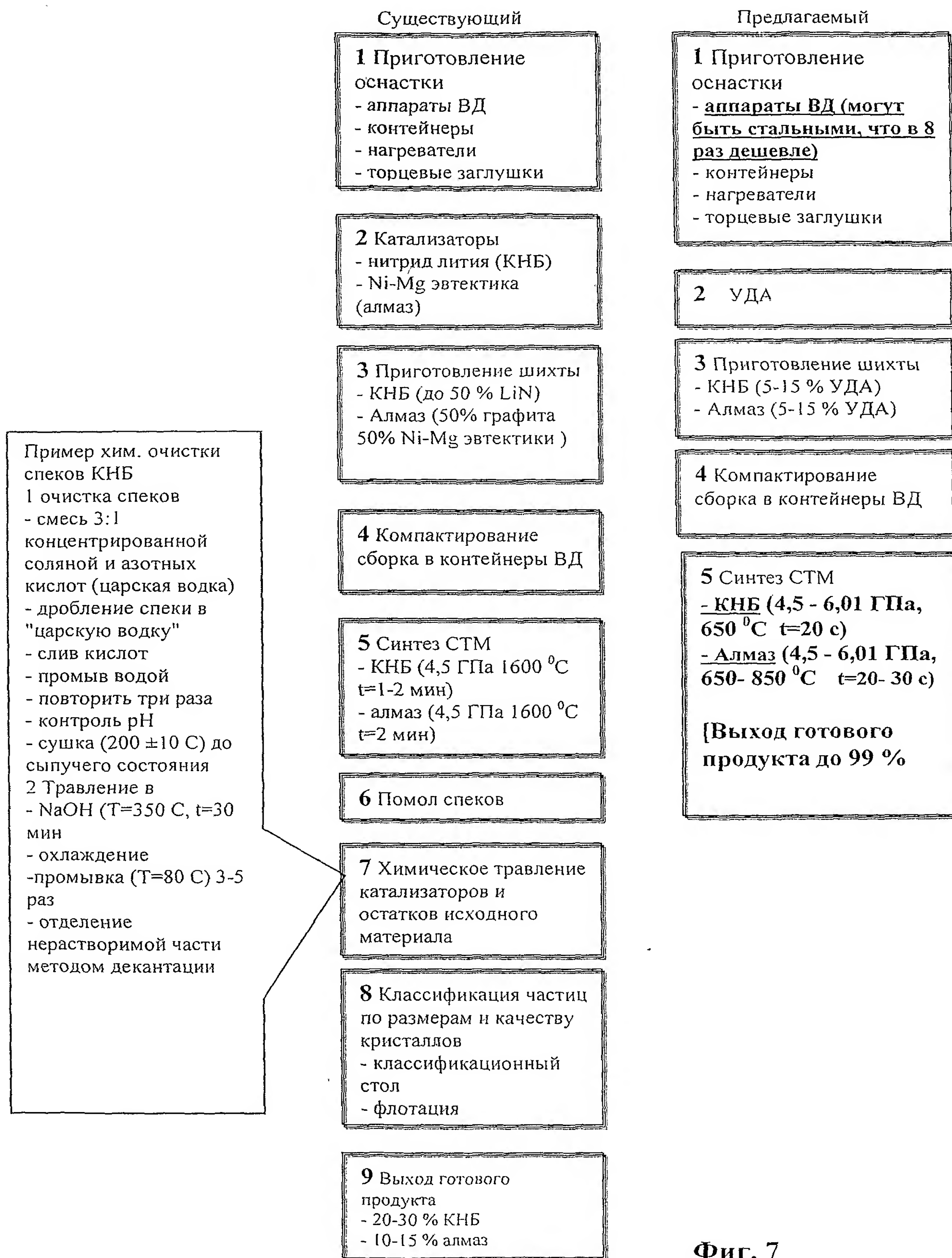
2 Травление в

- NaOH (T=350 °С, t=30 мин)
- охлаждение
- промывка (T=80 °С) 3-5 раз
- отлепление неактивной части

**Фиг. 6**



## Технологический процесс получения порошков СТМ



Фиг. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EA 03/00002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		C01B 31/06, 21/064, B24D 3/00, B01J 3/06
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC 7:		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 7: C01B 31/06, 21/064, B24D 3/00-3/04, B01J 3/00-3/06, B 22F 3/00, 3/02, 3/08, 3/10, 3/12, 3/14, C04B 35/52, 35/583-35/5835		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	BY 4122 C1 (INSTITUT FIZIKI TVERDOGO TELA I POLUPROVODNIKOV NANB (IOFTTIP NANB et al) 30.09.2001, the whole document	1, 4-6, 10-13, 15, 18-20, 24-27, 29, 32-34, 38-41 2-3, 7-9, 14, 16, 17, 21-23, 28, 30-31, 35-37, 42
Y A	US 4273561 A (HUMBERTO FERNANDEZ-MORAN VILLALOBOS) Jun. 16. 06, 1981, The abstract	1, 4-6, 10-13, 15, 18-20, 24-27, 29, 32-34, 38-41 2-3, 7-9, 14, 16, 17, 21-23, 28, 30-31, 35-37, 42
Y	RU 2142407 C1 (KHIMICHESKY FAKULTET MOSKOVSKOGO GOSUDARSTVENNOGO UNIVERSITETA im. M. V. LOMONOSOVA) 10.12.1999, the abstract	29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>12 july 2003 (12.07.03)</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 july 2003 (24.07.03)</b>
Name and mailing address of the ISA/ <b>RU</b>		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EA 03/00002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2102317 C1 (INSTITUT OBSCHEI I NEORGANICHESKOI KHIMII AN UKRAINY) 20.01.1998	1-42
A	RU 2050319 C1 (AKTSIONERNOE OBSHESTVO ZAKRYTOGO TIPA "MEGANIT") 20.12.1995	1-42
A	JP 05-132704 A (KOBELCOE STEEL LTD) 28.05.1993, the abstract	1-42

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
РСТ/ЕА 03/00002

## А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C01B 31/06, 21/064, B24D 3/00, B01J 3/06

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

## В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C01B 31/06, 21/064, B24D 3/00-3/04, B01J 3/00-3/06, B 22F 3/00, 3/02, 3/08, 3/10, 3/12, 3/14, C04B 35/52, 35/583-35/5835

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

## С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y A	BY 4122 C1 (ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ПОЛУПРОВОДНИКОВ НАНБ (ИФТТИП НАНБ и др.), 30.09.2001, весь документ	1, 4-6, 10-13, 15, 18-20, 24-27, 29, 32-34, 38-41 2-3,7-9, 14, 16, 17, 21-23, 28, 30-31, 35-37, 42
Y A	US 4273561 A (HUMBERTO FERNANDEZ-MORAN VILLALOBOS) Jun. 16. 06, 1981, реферат	1, 4-6, 10-13, 15, 18-20, 24-27, 29, 32-34, 38-41 2-3,7-9, 14, 16, 17, 21-23, 28, 30-31, 35-37, 42
Y	RU 2142407 C1 (ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им.М.В.ЛОМОНОСОВА)10.12.1999, реферат	29

☒ последующие документы указаны в продолжении графы С.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

\* Особые категории ссылочных документов:

- A документ, определяющий общий уровень техники  
E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее  
O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.  
P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

- T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения  
X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень  
Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории  
& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 12 июля 2003 (12.07.2003)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 24 июля 2003 (24.07.2003)

Наименование и адрес Международного поискового органа  
Федеральный институт промышленной собственности  
РФ,123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:  
Н. Козинец  
Телефон № 240-25-91

Форма РСТ/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)

**ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ**

Международная заявка №  
PCT/EA 03/00002

**С. (продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2102317 C1 (ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АН УКРАИНЫ) 20.01.1998	1-42
A	RU 2050319 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЗАКРЫТОГО ТИПА "МЕГАНИТ") 20.12.1995	1-42
A	JP 05-132704 A (KOBЕ STEEL LTD) 28.05.1993, реферат	1-42



**DERWENT-ACC-NO:** 2003-833688**DERWENT-WEEK:** 200436*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Synthesis of superhard materials  
useful for making tools comprises  
exposing a mixture of nonhard  
material and an ultrafine powder  
crystal-forming additive to heat  
and pressure

**INVENTOR:** STARCHENKO I M**PATENT-ASSIGNEE:** STARCHENKO I M[STARI]**PRIORITY-DATA:** 2002EA-000576 (April 18, 2002)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
WO 03086971 A1	October 23, 2003	RU
AU 2003236208 A1	October 27, 2003	EN

**DESIGNATED-STATES:** AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG  
BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ  
DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD  
GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP  
KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT  
LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ  
NI NO NZ OM PH PL PT RO RU SC S  
D SE SG SK SL TJ TM TN TR TT TZ  
UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE  
ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT

KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO  
SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM  
ZW

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO2003086971A1	N/A	2003WO- EA00002	April 17, 2003
AU2003236208A1	Based on	2003AU- 236208	April 17, 2003

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPS	B01J3/06 20060101
CIPS	B24D18/00 20060101
CIPS	B24D3/14 20060101
CIPS	C01B21/064 20060101
CIPS	C01B31/06 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 03086971 A1

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Synthesis of superhard materials by preparing a charge of material with a nonhard crystal phase, adding a crystal-forming additive and exposing the mixture to a temperature and pressure above predetermined values for a predetermined time comprises using an ultrafine

powder as the crystal-forming additive.

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) production of superhard tools by preparing a charge of materials with superhard and/or nonhard crystal phases, adding a crystal-forming additive as above, preforming a tool, and exposing it to a temperature and pressure above critical values for a predetermined time;

(2) production of superhard powders with a given particle size by preparing a charge of materials with a nonhard crystal phase, adding a crystal-forming additive as above, compacting the mixture, exposing it to a temperature and pressure above critical values for a predetermined time, and attacking the product with alkali.

USE - For producing superhard materials, e.g. diamond or cubic boron nitride or polycrystalline or composite materials based on them, especially in the manufacture of grinding and cutting tools.

ADVANTAGE - High yields (96-100%) of impurity-free superhard materials can be produced at relatively low temperatures (800-1000degreesC lower than for catalytic synthesis) and relatively low pressures.

### **EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

#### CHEMICAL ENGINEERING

Preferred Process: The additive is ultrafine diamond a particle size of 4-40 nm. The mixture comprises 0.99-99 wt.% charge material and 0.99-99 wt.% additive. The charge material is hexagonal

boron nitride and the treatment temperature is above 500degreesC; or the charge material is graphite or a mixture of graphite and hexagonal boron nitride and the treatment temperature is above 700degreesC. The treatment time is 40-80 seconds.

A mixture of 5 wt.% graphite and 95 wt.% ultrafine diamond (UFD) was heated at 800degreesC and 6 MPa for 40 seconds. The product comprised 4% diamond, 1% graphite and 95% UFD. The conversion of graphite to diamond was 80%.

**TITLE-TERMS:** SYNTHESIS SUPERHARD MATERIAL USEFUL  
TOOL COMPRISE EXPOSE MIXTURE  
ULTRAFINE POWDER CRYSTAL FORMING  
ADDITIVE HEAT PRESSURE

**DERWENT-CLASS:** E36 L02 P61

**CPI-CODES:** E31-N03; L02-F03; L02-F05;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code C106 C730 C810  
M411 M720 N104 N173 N515 Q451  
Specific Compounds R01776 Registry  
Numbers 200701

Chemical Indexing M3 \*02\*  
Fragmentation Code C106 C730 C810  
M411 M730 Specific Compounds  
R01776 Registry Numbers 200701

Chemical Indexing M3 \*03\*  
Fragmentation Code C106 C730 C810  
M411 M730 Specific Compounds  
R01778 Registry Numbers 200703



Chemical Indexing M3 \*04\*  
Fragmentation Code B105 B720 B730  
B803 B831 C107 C800 C802 C803 C804  
C806 C807 M411 M781 Specific  
Compounds R01893 Registry Numbers  
129417

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 1893U ; 1893S

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2003-234599

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2003-666428